

Tesis de Posgrado

Comportamiento fotoquímico del carbazol, N-acetil carbazol y N-benzoil carbazol en solución, en presencia de halometanos

Bonesi, Sergio Mauricio

1995

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Bonesi, Sergio Mauricio. (1995). Comportamiento fotoquímico del carbazol, N-acetil carbazol y N-benzoil carbazol en solución, en presencia de halometanos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2785_Bonesi.pdf

Cita tipo Chicago:

Bonesi, Sergio Mauricio. "Comportamiento fotoquímico del carbazol, N-acetil carbazol y N-benzoil carbazol en solución, en presencia de halometanos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1995.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2785_Bonesi.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Tema de Tesis

**Comportamiento fotoquímico del carbazol, N-acetil carbazol y N-benzoil
carbazol en solución, en presencia de halometanos**

Autor

Sergio Mauricio Bonesi

Directora de Tesis

Dra. Rosa Erra Balsells

Lugar de trabajo

Departamento de Química Orgánica

Tesis presentada para optar al título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires
1995

113

4 3

42

Ai miei genitori, Enrico e Gesuina,
A Marcelo, per la sua amicizia.

Mi más sincero agradecimiento a la
Dra. Rosa Erra-Balsells, quien sugiriera
el tema de este trabajo y dirigiera su
desarrollo, por iniciarme en la investigación,
por su dedicación y su interés en mi formación científica.

A Rosiclaire,
por su sincera amistad.

Agradezco también:

Al Dr. Angelo Albini y a la Dra. Elisa Fasani del Dipartimento de Chimica Organica, Università degli Studi di Pavia, Pavia, Italia, por la experiencia transmitida, por su inapreciable ayuda y su constante optimismo.

A los Doctores A. Aloisi y M. Mazzucato del Dipartimento di Chimica Fisica, Università degli Stranieri, Perugia, Italia, por la determinación de los tiempos de vida de los sustratos empleados en este trabajo.

A las Doctoras S. Monti y L. Flamigni del CNR di Bologna, Bologna, Italia, por la realización de los espectros electrónicos de absorción UV-visible resueltos en el tiempo.

A UMYMFOR (CONICET-FCEN) por el equipo técnico suministrado.

A las Lic. M. Rivero y M. M. de Moglia y a la Srta. A. Arenaza por la realización de las cromatografías gas líquido.

Al Sr. J. A. Aznárez por la realización de los espectros de masas.

A los Doctores J. B. Rodriguez, D. Doller y G. Caballero por los espectros de RMN realizados.

A la Lic. Z. M. Marcote por los análisis elementales realizados.

A los Doctores E. Gros y G. Burton por prestarme sus PC personales para el tipeo parcial de este trabajo.

A la Lic. Mabel Tudino y al Dr. Osvaldo Tróccoli por facilitarme el uso del espectrofluorómetro Perkin-Elmer y facilitarme numerosos reactivos inorgánicos.

A la Srta. Sara Luluaga por su dedicada colaboración.

Al Lic. D. Murgida, por haberme guiado en el uso del programa SigmaPlot y al Lic. E. Sproviero por haberme asistido frecuentemente en el tipeado del presente trabajo.

A la Associazione Lombarda di Buenos Aires, a su Presidente Dr. Aurelio Lazzari y a la Regione Lombardia, Ministero degli Affari Esteri, por el apoyo incondicional durante mi permanencia en Italia.

A Alberto Postigo por ser mi amigo.

A Juan Bautista Rodriguez por haberme ofrecido generosamente su amistad, consejos y su calidad humana.

A Alejandra Ponce por su permanente muestra de afecto, por su comprensión y sus consejos.

A Miriana Biondic por su compañerismo y por su permanente comprensión, sobre todo en las etapas difíciles de mi trabajo.

A mis compañeros de laboratorio: Miriana Biondic, Daniel Murgida, Fanny Console, Sara Luluaga, Carla Serebrinsky, Patricia Zunszain, Alejandro Nin, Cristián Di Nardo, Hernán Orgueira, Amelia Salinas y a los vecinos: Juan B. Rodriguez, Gerardo Caballero, Darío Doller, Alejandra Ponce y Enrique Hughes, Gustavo Revelli, Walter Samaniego, Luis Iglesias, Osvaldo Teme Centurión, Alicia Baldessari, Lydia Galagovsky, Andrea Brutomesso; Judith Schvartzapel, Marcelo Otero y Fabiana Markler.

A mis compañeros de laboratorio en Italia: Luca Bardi, Maurizio Confagni, Nicola D'Allessandro, Mauro Freccero, Matteo Vanossi, Mariella Mella, Cristina Pancrazzi, Cristina Passi y Elena Carnevallo por la amabilidad, cordialidad y buena disposición durante mi permanencia y en particular a Mariela Mella por los espectros de RMN realizados.

También quisiera expresar mi más profundo agradecimiento a mis compañeros de merienda y charlas Carlos Lima y Chu-Chus: Marisa Ramírez, Rosalía Agustí, Carola Gallo, Laura Uhrig y Carla Marino.

Agradezco muy especialmente al Sr. Eduardo López por su cordialidad y su ayuda espontánea y también a María del Carmen Ares por su gran disposición y simpatía.

A todos los integrantes del Departamento de Química Orgánica por su apoyo y cordialidad.

A todo el personal de la Biblioteca Central por su desinteresada colaboración.

Índice general

Introducción	1
 Capítulo I. Espectroscopía electrónica	
<i>Espectroscopía electrónica de absorción UV visible</i>	5
<i>Espectroscopía electrónica de emisión y excitación fluorescente</i>	21
 Capítulo II. Transferencia electrónica fotoinducida	
<i>Aplicación de los modelos de Rehm-Weller-Gibbs y de Marcus-Hush</i>	119
 Capítulo III. Reacción de transferencia electrónica fotoinducida	
<i>Resultados obtenidos en escala preparativa para el carbazol</i>	162
 Capítulo IV. Aspectos cinéticos de la reacción de transferencia electrónica fotoinducida	211
 Capítulo V. Reordenamiento fotoquímico de Fries	
<i>Antecedentes</i>	271
<i>Fotorreordenamiento de Fries del N-acetil carbazol</i>	280
<i>Aspectos cinéticos del fotorreordenamiento de Fries del N-acetil carbazol</i>	298
<i>Fotorreordenamiento de Fries del N-benzoíl carbazol</i>	306
<i>Aspectos cinéticos del fotorreordenamiento de Fries del N-benzoíl carbazol</i>	317
<i>Efecto del CCl₄ en el fotorreordenamiento de los N-acil carbazoles</i>	322

Capítulo VI. Parte experimental

<i>A. Instrumental y métodos analíticos generales</i>	333
<i>B. Reactivos generales y sustancias testigos: preparación y/o purificación</i>	338
<i>C. Reordenamiento fotoquímico de N-acil carbazoles. Escala preparativa.</i>	356
<i>D. Reordenamiento fotoquímico de N-acil carbazoles empleando un banco óptico</i>	362
<i>E. Reacciones de transferencia electrónica fotoinducida del carbazol y de los N-acil carbazoles. Escala preparativa</i>	380
<i>F. Reacciones de transferencia electrónica fotoinducida del carabzol y de los N-acil carbazoles empleando un banco óptico</i>	402
<i>G. Espectroscopía electrónica</i>	410

Capítulo VII. Modelado Molecular

<i>Geometrías optimizadas</i>	422
<i>Simulación de espectros electrónicos de absorción UV-visibles</i>	423
<i>Carga neta sobre los átomos</i>	426

Indices

<i>Indice de compuestos</i>	446
<i>Indice de Tablas</i>	447
<i>Indice de Ecuaciones</i>	448
<i>Indice de Figuras</i>	449
<i>Indice de Esquemas y de Diagramas</i>	450

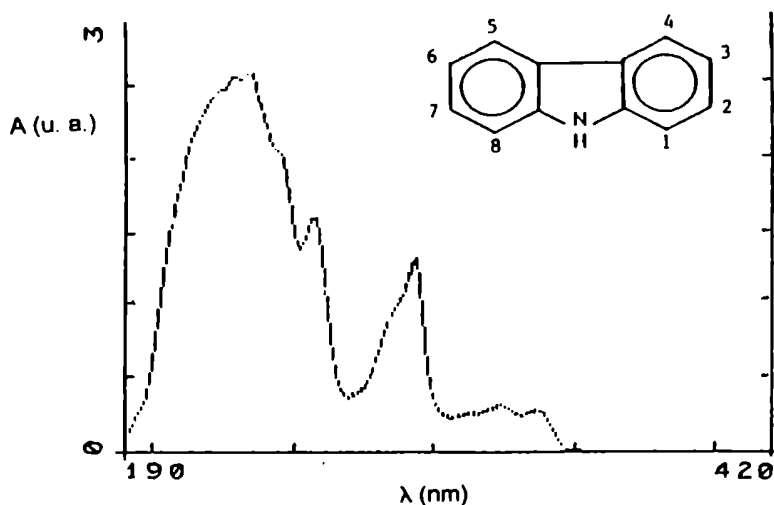
Resumen	451
----------------	-----

Bibliografía	468
---------------------	-----

INTRODUCCION

El estudio del comportamiento fotoquímico de la unidad carbazólica es de sumo interés tanto desde el punto de vista de sus aplicaciones tecnológicas así como desde el punto de vista biológico, además del natural interés que tiene estudiar nuevas reacciones iniciadas por luz con posible aplicación en síntesis dentro de la familia de los compuestos aromáticos heterocíclicos.

Desde el punto de vista tecnológico, es conocido el uso de polímeros orgánicos carbazólicos como conductores eléctricos y fotoconductores y de la unidad carbazólica como sonda luminosa, siendo por lo tanto de gran utilidad conocer detalladamente sus propiedades fotofísicas y fotoquímicas, dado que la unidad carbazólica presente en los mismos (responsable de sus propiedades) absorbe eficientemente radiación UV de $\lambda < 350$ nm. Debido a esta misma propiedad, la presencia de la unidad carbazólica en alcaloides torna de gran interés el conocimiento de su comportamiento frente a la radiación UV ya que esta unidad cromofórica presente en productos naturales naturalmente expuestos a la radiación solar torna a los mismos sensible tanto a la radiación UV-C (254 nm), como a la radiación UV-B (280 - 310 nm) y a la UV-A (310 - 400 nm).



Por lo tanto, por ambos intereses (tecnológico y biológico) es esencial conocer como se modifican las propiedades en general y en particular los potenciales de óxido reducción de estos núcleos al pasar del estado electrónico fundamental a los diferentes estados electrónicos excitados (singulete y/o triplete).

Por sus propiedades estructurales y electrónicas (molécula plana-electrones π -grupo NH) la unidad carbazólica ha sido propuesta como esencial en moléculas con actividad biológica al ser usadas en el tratamiento de malaria, chagas y recientemente en SIDA, aunque en todos los casos con éxito relativo, siendo por lo tanto de interés conocer las posibles interacciones de tipo estereoelectrónicas que esta unidad puede mantener con su entorno (sitio biológico activo).

Los resultados obtenidos previamente en nuestro laboratorio al estudiar la fotoquímica de compuestos aromáticos nitrogenados carbazólicos (1), (2) mostraron en los mismos una notable fotorreactividad cuando éstos fueron irradiados en solución, la cual parecería depender del medio empleado.

Si bien en ese momento (fines de la década del '70) no se interpretaron los resultados obtenidos en base a una interacción soluto-solvente del tipo donador-aceptor de electrones, ciertas sugerencias efectuadas por uno de los revisores de uno de los trabajos publicados, nos llevó a encarar el estudio de esta reacción variando las condiciones experimentales de manera tal de favorecer que tal proceso pudiera ocurrir.

Como los primeros resultados publicados en ese momento habían sido obtenidos en CH_2Cl_2 , halometano éste líquido a temperatura ambiente, de mínima capacidad aceptora de electrones, no se pudo demostrar experimentalmente en esas condiciones una interacción de tal naturaleza dado que si bien se obtenían productos que incluían al solvente en su estructura, resultaron ser negativos los ensayos específicos para ión cloruro. Fue así como se decidió realizar un estudio moderno no sólo desde el punto de vista preparativo sino también fotofísico, dentro

de las posibilidades instrumentales accesibles, seleccionando halometanos de extrema afinidad electrónica tales como CCl_4 y CBr_4 , y modificando las propiedades del carbazol introduciendo en una primera etapa, en su estructura, sustituyentes atractores de electrones.

Dado que había en nuestro grupo de trabajo cierto conocimiento en la fotoquímica del carbazol en CH_2Cl_2 y en EtOH, se inició este trabajo de Tesis irradiando al N-acetil carbazol (1) en dichos solventes. Estos primeros resultados, interesantes tanto desde el punto de vista fotofísico como desde el punto de vista preparativo (3), (4) nos llevaron, no sólo a estudiar también la fotoquímica del N-benzoíl carbazol (2) desde ambos puntos de vistas (5), sino también a revisar y a ampliar, con un enfoque moderno, el estudio de la fotoquímica del carbazol (3) en sí misma.

En forma complementaria también fue necesario estudiar parcialmente la fotoquímica de otros derivados carbazólicos tales como 3-cloro carbazol, N-fenil carbazol, N-metil carbazol, N-vinil carbazol, 3-nitro carbazol, 3-acetil carbazol, 3-benzoíl carbazol, etc., entre otros. Con el objeto de mejorar la comprensión de la reacción estudiada se usaron diferentes potenciales aceptores de electrones (CHCl_3 , CCl_4 , CHBr_3 , CH_2Br_2 , *p*-diciano benceno, etc., entre otros). También fue necesario en forma paralela efectuar una revisión del reordenamiento de Fries, fotorreacción característica de los N-acil carbazoles, ya que la misma competía en ciertas condiciones experimentales con la interacción soluto solvente responsable de una reacción de transferencia electrónica fotoinducida.

El estudio de la fotoquímica de estos tres carbazoles nos permitió no solamente hacer estudios por espectroscopía electrónica interpretando los resultados obtenidos con los modelos de Stokes, Lippert-Mataga, Stern-Volmer, Rehm-Weller, Marcus, Marcus-Hush y Kikuchi sino que también permitió comparar éstos (Lippert-Mataga, Marcus) con aquéllos obtenidos por modelado molecular teórico ($\Delta\mu$, λ_i) viéndose

también avalada nuestras propuestas mecanísticas por el conjunto de datos obtenidos al realizar el estudio fotoquímico en escala preparativa separando, purificando y caracterizando, en la mayoría de los casos, a los fotoproductos obtenidos (CG, CG-EM, UV, IR, RMN- ^1H , RMN- ^{13}C , EM, p. f.).

La experiencia adquirida tanto en lo que se refiere a la reactividad térmica y fotoquímica del carbazol frente a agentes clorantes así como en lo que se refiere a la utilidad predictiva de los resultados obtenidos por modelado molecular en el estudio de reactividad térmica del mismo nos han permitido completar un trabajo titulado " A new approach to the synthesis and isolation of chlorocarbazoles obtained by chlorination of carbazole" (enviado para su publicación), el que como tal no forma parte de éste trabajo de Tesis.

CAPITULO I

ESPECTROSCOPIA ELECTRONICA

Espectroscopia electrónica de absorción UV-visible.

Al analizar los espectros electrónicos de absorción UV-visible del carbazol (**3**) en solución a 298 K, se observa que éstos presentan siempre el mismo sistema de tres bandas de absorción de tipo $\pi\pi^*$ en las regiones de longitudes de onda comprendidas entre 250 - 280 nm, 290 - 300 nm y 320 - 340 nm tanto en solventes polares (MeCN, EtOH) como en solventes de polaridad intermedia (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4), tal cual se muestra a continuación:

Espectros Electrónicos de Absorción UV del carbazol en solución ^(a).

Solvente	$\lambda_{\text{max}}^{(b)}$ (ϵ) ^(c)			
MeCN	255 (11356) ^(d)	290 (11022)	324 (5010)	336 (1670)
EtOH	257 (32665) ^(d)	294 (25785)	324 (6012)	339 (5144)
CH_2Cl_2	257 (25753) ^(d)	291 (27425)	324 (6890)	333 (5164)
CHCl_3	257 (13761) ^(d)	292 (16333)	321 (5150)	332 (3443)
CCl_4	257 (12910) ^(d)	291 (17207)	324 (3086)	336 (2976)

(a) Concentración: $2,99 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; temperatura: 298 K. (b) λ_{max} : nm. (c) ϵ : $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

(d) No se informan las bandas de menor λ_{max} .

Dichas bandas pueden ser asignadas, teniendo en cuenta la energía asociada a las mismas, a transiciones del tipo $^1\text{L}_b \leftarrow ^1\text{A}$ y $^1\text{L}_a \leftarrow ^1\text{A}$ y a una mezcla de transiciones del tipo $^1\text{B}_a \leftarrow ^1\text{A}$ y $^1\text{B}_b \leftarrow ^1\text{A}$, no pudiéndose asignar unívocamente las dos últimas transiciones debido a la falta de resolución de dicha banda en el espectro electrónico de absorción UV. Estas asignaciones se realizaron teniendo en cuenta la clasificación de las bandas de absorción electrónica de sistemas aromáticos condensados realizadas por Clar (6), y combinando ésta con la

asignación de los posibles estados electrónicos según el modelo PFEO (Perimeter Free Electron Orbital) introducido por Kleveny y Platt (7). De la misma manera fueron analizados los espectros electrónicos de absorción UV del N-acetil carbazol (1) y del N-benzoil carbazol (2) realizados a 298 K en solventes tales como EtOH, CH₂Cl₂, CHCl₃ y CCl₄. Dichos espectros electrónicos presentan los tres sistemas de bandas de absorción correspondientes a los sistemas electrónicos de tipo $\pi\pi^*$ ya mencionados, en las regiones de longitudes de onda comprendidas entre 200 - 265 nm, 265 - 290 nm y 290 - 340 nm, tal cual se muestra a continuación:

Espectros electrónicos de absorción UV del N-acetil carbazol en solución^(a).

Solvente	$\lambda_{\max}^{(b)}$ (ϵ) ^(c) .			
EtOH	264 (10806) ^(d)	278 (7419)	300 (4194)	310 (4516)
CH ₂ Cl ₂	256 (15773) ^(d)	278 (10806)	300 (5806)	310 (4839)
CHCl ₃	260 (19038) ^(d)	258 (15900)	300 (7995)	309 (8577)
CCl ₄	263 (15063) ^(d)	288 (12343)	303 (5439)	308 (5858)

^(a) Concentración: $6,20 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³; temperatura: 298 K. ^(b) λ_{\max} : nm. ^(c) ϵ : dm⁻³.mol⁻¹.cm⁻¹.

^(d) No se informan las bandas de menor λ_{\max} .

Espectros electrónicos de absorción UV del N-benzoil carbazol en solución^(a).

Solvente	$\lambda_{\max}^{(b)}$ (ϵ) ^(c)			
EtOH	—	273 (17344) ^(d)	303 (8130)	313 (8130)
CH ₂ Cl ₂	249 (55464) ^(d)	277 (35246) ^(d)	305 (7760)	315 (7760)
CHCl ₃	244 (17486) ^(d)	277 (17486) ^(d)	303 (7923)	315 (8743)
CCl ₄	—	279(25474) ^(d)	305 (4092)	317 (4092)

^(a) Concentración: $3,69 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³; temperatura: 298 K. ^(b) λ_{\max} :nm. ^(c) ϵ : dm³.mol⁻¹.cm⁻¹.

^(d) No se informan las bandas de menor λ_{\max} .

Tal cual se indicó previamente las bandas observadas fueron asignadas a transiciones electrónicas de tipo ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$ y ${}^1L_a \leftarrow {}^1A$ y las de mayor energía como una mezcla de transiciones de tipo ${}^1B_a \leftarrow {}^1A$ y ${}^1B_b \leftarrow {}^1A$.

Paralelamente, se analizaron los espectros electrónicos de absorción UV del N-vinil carbazol (N-viCA), N-fenil carbazol (N-PhCA) y N-metil carbazol (N-MeCA) realizados a 298 K en EtOH. Una vez más, dichos espectros presentan los tres sistemas de bandas de absorción correspondientes a los sistemas electrónicos de tipo $\pi\pi^*$ antes mencionados, tal cual se muestra a continuación:

Espectros electrónicos de absorción UV del N-metil, N-vinil y N-fenil carbazol en solución etanólica ^(a).

Sustrato	$\lambda_{\max}^{(b)(c)}$			
N-MeCA	262(24819) ^(d)	294(18478)	330(4300)	344(4728)
N-viCA	242(37461) ^(d)	292(11580)	326(2606)	340(2895)
N-PhCA	240(40338) ^(d)	292(16524)	326(3718)	340(4010)

(a) Concentración: N-MeCA $5,52 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³; N-viCA $5,18 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³; N-PhCA $4,12 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³; temperatura: 298 K. (b) λ_{\max} : nm. (c) ϵ : dm⁻³.mol⁻¹.cm⁻¹. (d) No se informan las bandas de menor λ_{\max} .

Las bandas observadas fueron asignadas a transiciones electrónicas de tipo ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$ y ${}^1L_a \leftarrow {}^1A$ y a una mezcla de transiciones de tipo ${}^1B_a \leftarrow {}^1A$ y ${}^1B_b \leftarrow {}^1A$, siguiendo el mismo criterio usado en la asignación de las bandas del carbazol y de los N-acil carbazoles (1 y 2).

De la comparación de los espectros electrónicos de absorción UV de 1 y 2 con el de 3, surge que el reemplazo del H en la posición 9 del carbazol por los grupos CH₃CO- y PhCO-, no produce una superposición de las bandas correspondientes a

las transiciones de menor energía, ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$ y ${}^1L_a \leftarrow {}^1A$, pero sí produce un corrimiento hacia el azul de ambas bandas en forma paralela. Esto se debería a la introducción de sustituyentes atractores de electrones sobre el átomo de nitrógeno del carbazol los que ejercerían principalmente un efecto de tipo inductivo.

Al comparar los espectros electrónicos de absorción UV del N-vinil, N-fenil y N-metil carbazol con el de **3** registrado en solución etanólica, surge inmediatamente que el reemplazo del H en la posición 9 del carbazol por grupos alquilo, vinilo y arilo, no produce la superposición de las transiciones de menor energía (${}^1L_b \leftarrow {}^1A$ y ${}^1L_a \leftarrow {}^1A$) observándose simplemente un corrimiento pequeño de ambas bandas simultáneamente hacia el rojo. Como es sabido dicho corrimiento se debe a la introducción de sustituyentes que aumentan la densidad electrónica del anillo aromático (efecto inductivo e hiperconjugación) (8).

Conclusiones similares han sido descriptas por Durocher y col. (9) en el estudio de los espectros electrónicos del N-metil carbazol y del 2,7- dimetoxi-N-metil carbazol.

En líneas generales, los espectros electrónicos de absorción UV totales del carbazol, N-benzoil carbazol y N-metil carbazol resultaron muy similares entre sí así como los del N-acetil carbazol, N-fenil carbazol y N-vinil carbazol.

Para lograr una mejor comprensión de los mismos procedimos a usar los resultados obtenidos por cálculos haciendo modelado molecular. En primer lugar obtuvimos las geometrías óptimas de mínima energía para cada especie haciendo uso del método de cálculo semiempírico PM3 (HyperChem/Computational Chemistry; ver Capítulo VII, Modelado Molecular) (10), (11). Como se ve en los Diagramas -1(a) a -1(g) el N-acetil, el N-vinil y el N-fenil carbazol pueden adoptar una geometría totalmente plana. Por lo tanto por extensión de la conjugación pueden aparecer nuevas bandas de tipo π, π^* (banda K) en la región comprendida entre 260 y 270 nm. En el caso del N-benzoil carbazol, la forma totalmente plana es poco probable por

problemas estéricos, quedando manifestado ésto en la ligera modificación que presenta su espectro electrónico de absorción UV respecto del de **3**, siendo el caso límite el del N-metil carbazol, cuyo espectro es casi una réplica del de carbazol.

Una vez obtenidas las geometrías de mínima energía en fase gaseosa para estos carbazoles, se procedió a simular los espectros electrónicos de absorción UV de los mismos haciendo uso del método semiempírico ZINDO/S (CI, cálculo sobre 6, 12 y 24 electrones). La comparación de los espectros calculados con aquéllos obtenidos experimentalmente se muestran en los Diagramas -2(a) a -2(f) (ver Capítulo VII). Como puede verse para el caso del N-acetil carbazol, los espectros simulados teniendo en cuenta todas las transiciones teóricas probables y no probables para la estructura plana y para la estructura biplana difieren fundamentalmente en la región comprendida entre 255 y 270 nm. Como ya se mencionó esta es la zona en que difieren los espectros reales del N-acetil carbazol y del N-benzoil carbazol. Cabe señalar que cuando se usó el método PM3 para realizar las simulaciones de los espectros electrónicos de absorción UV visibles, estos resultaron similares a los obtenidos experimentalmente en solución etanólica.

Si bien estas primeras comparaciones resultaron un buen modelo para explicar los resultados experimentales, como se discute brevemente en el Capítulo VII (Modelado Molecular) la posibilidad de comparación de las predicciones efectuadas por modelado molecular con los resultados experimentales es bastante limitada.

Paralelamente, se analizó el efecto del solvente sobre la banda de menor energía, banda de tipo $\pi\pi^*$, para soluciones de **1**, **2** y **3** a temperatura ambiente (298 K). Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla, habiéndose ubicado en la misma a los solventes según el orden creciente de polaridad expresada por el parámetro de Reichardt (12).

Efecto del solvente sobre el valor de $\lambda_{\text{max}}(\text{abs})$ del carbazol, N-acetil carbazol y N-benzoil carbazol ^(a).

Solvente	$E_T(30)^{(b)}$	$\lambda_{\text{max}}(\text{abs})$ (nm)		
		Carbazol	N-Acetil carbazol	N-Benzoil carbazol
Hexano	30,9	332	314	316
CCl ₄	32,5	333	316	316
Benceno	34,5	333	—	316
p-Dioxano	36,0	336	—	—
CHCl ₃	39,1	333	314	316
CH ₂ Cl ₂	41,1	334	314	316
Acetona	42,2	336	314	—
ter-BuOH	43,9	338	312	314
MeCN	45,6	334	314	314
iso-PrOH	48,6	338	312	314
n-PrOH	50,7	338	—	—
EtOH	51,9	339	312	314
MeOH	55,5	338	—	—

^(a) Concentración: 1: $4,78 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³; 2: $3,69 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³; 3: $5,98 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³; tempertura: 298 K. ^(b) Referencia (12).

Del análisis de los datos presentados en la tabla anterior se concluye que para el carbazol un aumento de la polaridad del solvente produce un corrimiento de dicha banda hacia el rojo (valores mayores de longitud de onda). El orden del aumento observado en los valores del $\lambda_{\text{max}}(\text{abs})$ con el aumento de la polaridad del medio es el típico de las transiciones electrónicas del tipo $\pi\pi^*$ e indican que el estado electrónico excitado de 3 está ligeramente más estabilizado en solventes de mayor

polaridad respecto del estado electrónico fundamental. Los diferentes valores obtenidos por cálculo para los μ de los estado S_0 y S_1 están de acuerdo con este resultado experimental (ver Tabla -72, Capítulo VII).

Del análisis de los datos presentados en la misma tabla para el N-acetil y el N-benzoil carbazol se concluye que para ambos la banda de menor energía asociada a una transición de tipo $\pi\pi^*$ es poco sensible al cambio de la polaridad del solvente, excepto cuando el solvente empleado es polar y prótico (ter-BuOH, EtOH, iso-PrOH). En estos casos se observa un ligero corrimiento de dicha banda hacia el azul (valores menores de longitud de onda). Dicho corrimiento podría explicarse teniendo en cuenta que la formación de un puente hidrógeno entre el oxígeno del carbonilo del grupo acilo y el solvente prótico aumenta la densidad de carga positiva sobre el carbono carbonílico y por consiguiente la capacidad atractora de electrones del grupo acilo.

Con el objeto de estudiar el efecto que el aumento de la concentración ejerce en la absorbancia de los sustratos estudiados en solventes tales como EtOH, CH_2Cl_2 , CHCl_3 y CCl_4 , se prepararon soluciones de **1**, **2**, y **3** cuya concentración variaba entre 10^{-5} y 10^{-2} mol.dm⁻³. Para todas las soluciones se registraron los espectros completos (190-820 nm), y para la representación gráfica de la absorbancia vs la concentración de los sustratos, se seleccionaron los valores de las absorbancias a las $\lambda_{\text{max}}(\text{abs})$ (menor energía). Parte de los resultados obtenidos se muestran en la Figura -1.

Como se puede observar en dichos gráficos, en todos los casos se verifica la ley de Lambert-Beer (13) en el rango de concentraciones comprendidas entre $3,65 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³ y $5,98 \times 10^{-4}$ mol.dm⁻³. Para concentraciones mayores de $5,98 \times 10^{-4}$ mol.dm⁻³ hasta valores de 10^{-2} mol.dm⁻³ deja de verificarse la linealidad entre la absorbancia y el aumento de la concentración, observándose una desviación negativa de la ley de Lambert - Beer.

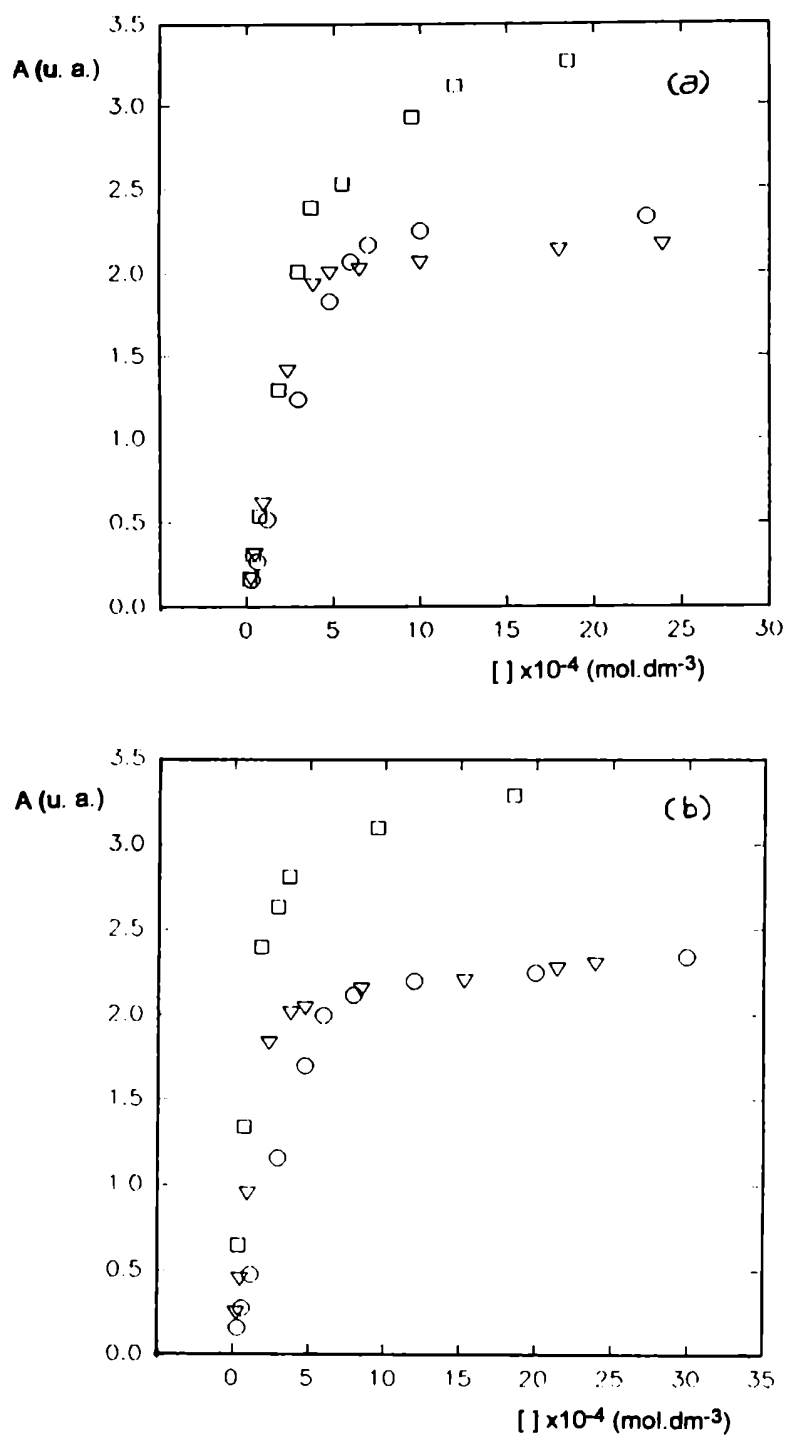


Figura -1. Variación de la absorbancia con la concentración del sustrato para soluciones (a) etanólicas y (b) diclorometilénicas de: (∇) **1** ($\lambda_{\text{max}}(\text{abs})$): 312 nm; (\square) **2** ($\lambda_{\text{max}}(\text{abs})$): 314 nm y (\circ) **3** ($\lambda_{\text{max}}(\text{abs})$): 336 nm. Temperatura: 298 K.

Como se observa en las Figuras -1(a) y -1(b), las soluciones del N-benzoil carbazol muestran aparentemente una desviación menos marcada de la ley de Beer en comparación con las soluciones del carbazol y del N-acetil carbazol. Este comportamiento se debería al hecho de que para el caso del N-benzoil carbazol la banda de absorción que caracteriza al agregado y/o CTC se superpone parcialmente a la banda de absorción de menor energía de **2** en su forma monomérica ($\lambda_{\text{max}}(\text{abs}) = 316 \text{ nm}$). Esto produciría un ensanchamiento del espectro electrónico de absorción total de las soluciones de **2** de alta concentración y los valores de las absorbancias registradas a $\lambda_{\text{max}}(\text{abs}) = 316 \text{ nm}$ resultarían mayores que lo esperado. A partir de una concentración de **2** mayor que $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ absorberían a $\lambda = 316 \text{ nm}$ tanto el N-benzoil carbazol en su forma monomérica como el CTC y/o agregado presente en el medio. Como consecuencia de la aditividad de los espectros se obtiene una aparente extensión de la linealidad de la ley de Beer en el rango de concentraciones comprendidas entre $3,0 \times 10^{-3}$ y $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$.

Esta suposición nos llevó a registrar los espectros electrónicos de absorción UV visible de soluciones etanólicas de **2** cuyas concentraciones se variaron entre $3,69 \times 10^{-3}$ y $3,69 \times 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$. A cada espectro registrado se le restó punto a punto el espectro electrónico de absorción UV de una solución etanólica de **2** de concentración igual a $3,69 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$, solución en la cual el CTC y/o agregado no estaría presente aún. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura -1(c).

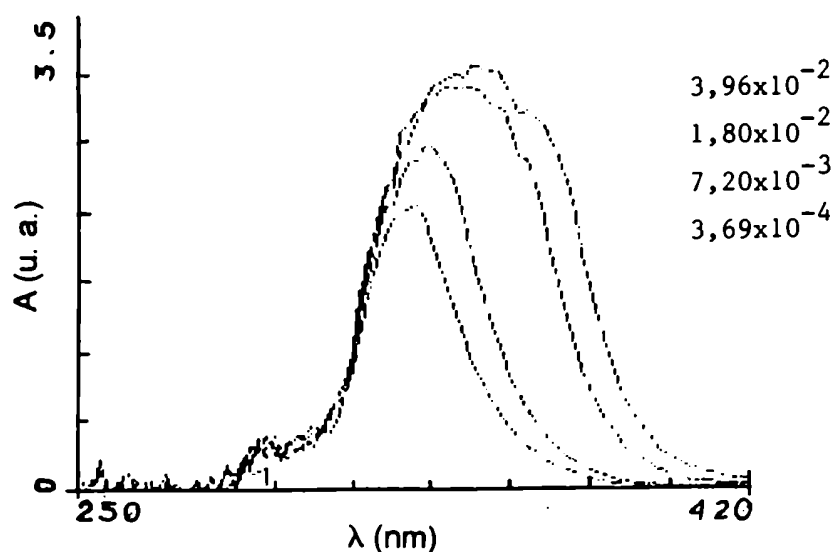


Figura -1(c). Variación de los espectros electrónicos de absorción UV del CTC y/o agregado de **2** con la concentración. (Solvente: EtOH; Temperatura: 298 K; Concentraciones expresadas en mol.dm⁻³).

Con el objeto de comprobar que dicha desviación no es debida simplemente al fenómeno de quenching óptico, descartándose de esta manera una baja penetrabilidad del haz de luz incidente en las soluciones estudiadas, se determinó en primer lugar la intensidad de luz transmitida por estas soluciones utilizando la acetanilida como actinómetro (14). Los resultados obtenidos en estas experiencias empleando soluciones de N-acetil carbazol en EtOH y en CH₂Cl₂, se muestran en la Figura -2.

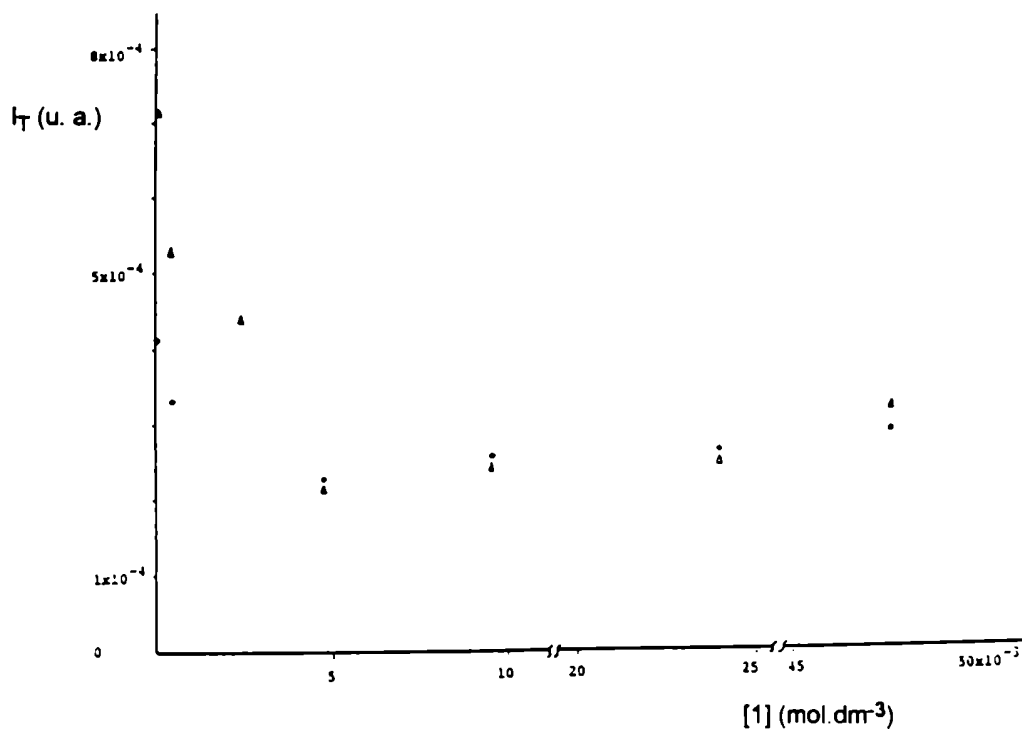


Figura -2. Variación de la intensidad de luz transmitida (I_T) por la solución con la concentración de **1**. Solvente: (Δ) EtOH y (\bullet) CH₂Cl₂.

Como se observa en esta figura, la intensidad relativa de luz transmitida (I_T) decrece con el aumento de la concentración de **1** hasta alcanzar la concentración un valor del orden de $4,78 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$, mientras que a mayor concentración la intensidad relativa de luz transmitida se torna constante y es poco sensible al incremento de la concentración de **1**. De esta manera quedaría descartado el fenómeno de quenching óptico (filtro interno) como único factor responsable de la

variación observada en la absorción. Resultados similares se obtuvieron cuando se emplearon soluciones de N-benzoíl carbazol y carbazol en EtOH y en CH₂Cl₂.

Paralelamente, al estudiar el efecto de la concentración de los sustratos **1**, **2** y **3** sobre sus propios espectros electrónicos de absorción UV, se observó que cuando la concentración de dichos sustratos es mayor que $3,00 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ aparece una nueva banda ancha a longitudes de onda comprendidas entre 330 y 410 nm, que muestra una cierta sensibilidad a la polaridad del solvente empleado. Esta nueva banda podría deberse i) a una transición prohibida ($\epsilon < 100 \text{ cm.dm}^{-3}.\text{mol}^{-1}$), no detectable en soluciones diluídas, o bien ii) a la formación en el estado electrónico fundamental de agregados de tipo dimérico (por ejemplo, ((carbazol)₂) llamados complejos de transferencia de carga (CTC) o complejos de tipo donador-aceptor de electrones (EDA) o simplemente agregados no estequiométricos. Es sabido que este tipo de agregados se caracterizan por presentar en sus espectros electrónicos de absorción UV una banda ancha de baja resolución espectroscópica corrida, según el tipo de estructuras (15), al azul o al rojo respecto de las bandas correspondientes al monómero. Este tipo de comportamiento se muestra en las Figuras -3(a), -3(b) y -3(c).

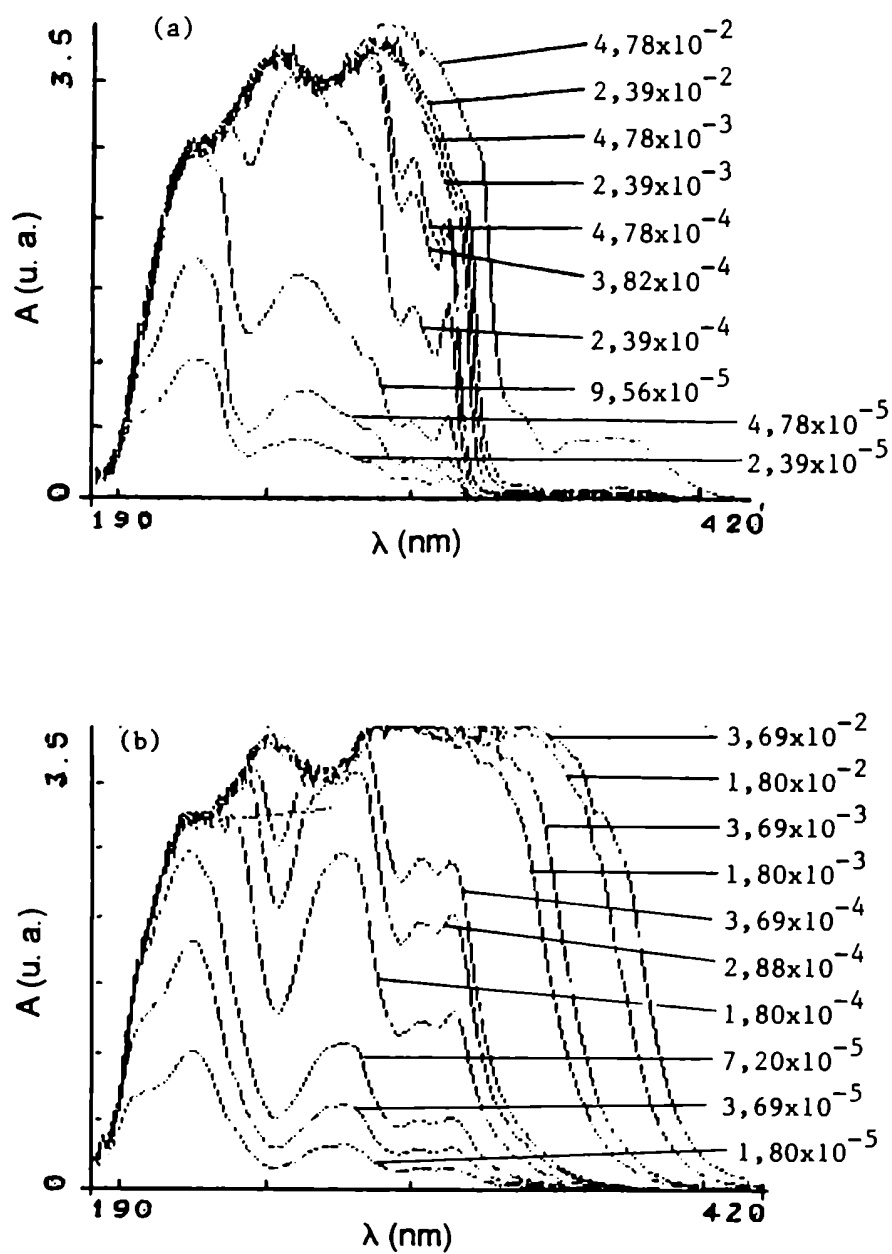


Figura -3. Variación de los espectros electrónicos de absorción UV con la concentración de: (a) 1 y (b) 2. (Solvente: EtOH; Temperatura: 298 K; Concentraciones expresadas en $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

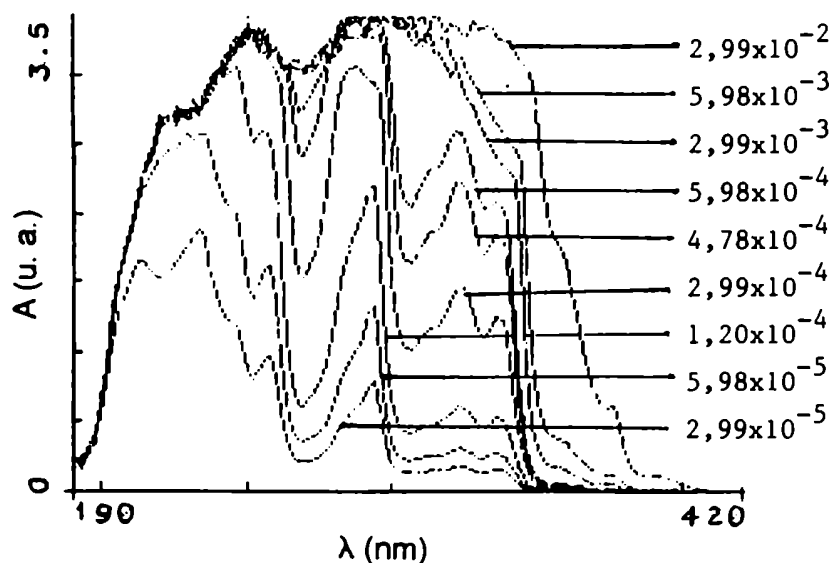


Figura -3(c). Variación del espectro electrónico de absorción UV de **3** con la concentración. (Solvente: EtOH; Temperatura: 298 K; Concentraciones expresadas en mol.dm⁻³).

De la comparación de estas figuras con los Diagramas -2(a), -2(b) y -2(c) que se presentan en el Capítulo VII (Modelado Molecular, espectros simulados) surge que al aumentar la concentración del sustrato e interactuar electrónicamente dos (o más) unidades carbazólicas entre sí (agregados) se tornarían más probables aquéllas transiciones previstas desde el punto de vista teórico como prohibidas por tener la constante de fuerza del oscilador nula.

Cuando se intentó usar el modelo propuesto por Benesi-Hildebrand (16) para determinar la absortividad molar (ϵ) y la constante de formación (K) del posible

agregado dimérico (o CTC) se obtuvieron resultados que verificaron dicho modelo, sugiriendo además que el complejo formado en el estado electrónico fundamental tendría una relación molar 1:1. Los valores obtenidos de ϵ y K para los agregados diméricos formados en solución etanólica de **1**, **2** y **3** se muestran en la siguiente tabla:

Sustrato	ϵ (dm ³ .mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	K (mol ⁻¹ .dm ³)
N-Acetil Carbazol	111,4	88,14
N-Benzoil carbazol	870,5	553,3
Carbazol	833,3	207,7

$C_0/A = 2/(\epsilon.l)^2 + (1/(\epsilon.l.K))^{1/2} \cdot A^{-1/2}$, donde C_0 : Concentración inicial de **3**; A : valor de la absorbancia del dímero a $\lambda_{\text{max}}(\text{abs})$.

Sin embargo, cuando se registraron los espectros electrónicos de absorción UV-visible de las soluciones etanólicas de **1**, **2** y **3** ($3,00 \times 10^{-2}$ mol.dm⁻³) variándose la temperatura entre 278 y 308 K, se observó en todos los casos que los valores de las absorbancias a $\lambda_{\text{max}}(\text{abs}) = 360$ nm de dichas soluciones no presentaron una variación significativa con el aumento de la temperatura. Estos resultados nos permiten concluir que la posible formación de agregados no respondería a un tratamiento clásico de equilibrio de complejos ya que la variación de la temperatura no parecería afectar la formación de los complejos si bien los datos experimentales obtenidos a una dada temperatura se ajustan muy bien al modelo propuesto por Benesi-Hildebrand (16). Como se verá más adelante en este mismo capítulo, la presencia de estos agregados se ha evidenciado también mediante el uso de otras técnicas espectroscópicas (Espectroscopía electrónica de emisión y excitación fluorescente) y se ve también avalado por los datos de la literatura (Rayos X).

También, como se verá más adelante en este trabajo de Tesis, la presencia de estos agregados se pone de manifiesto indirectamente cuando se estudia la reactividad fotoquímica de estos sustratos.

Existen en la literatura varios ejemplos descritos sobre evidencias espectroscópicas de formación de agregados de tipo dimérico, los que han sido observados en colorantes (17), (18) y en hidrocarburos aromáticos (19), (20), (21) principalmente. Recientemente, se han realizados estudios sobre la formación de dímeros de este tipo con derivados del carbazol y de éste con la fluorenona empleando la técnica denominada Jet-Supersónico (22), (23).

Espectroscopía electrónica de emisión y de excitación fluorescente.

Los espectros electrónicos de emisión fluorescente de **1**, **2** y **3** se registraron a 298 K en medios de diferentes polaridades tales como hexano, CH₂Cl₂, EtOH y MeCN. Las concentraciones de dichas soluciones fueron: **1**, 2,39x10⁻⁵ mol.dm⁻³, **2**, 1,85x10⁻⁵ mol.dm⁻³ y **3**, 2,99x10⁻⁵ mol.dm⁻³. Además, se determinaron los rendimientos cuánticos de fluorescencia (ϕ_{fluor}) de los sistemas estudiados, empleando como actinómetro una solución de naftaleno en ciclohexano de concentración igual a 4,60x10⁻⁴ mol.dm⁻³ (24). En todos los casos se registraron también los espectros electrónicos de absorción UV de las soluciones a estudiar con el objeto de asignar los valores de λ_{max} de las bandas de la transición electrónica (0,0) en los distintos solventes empleados. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla -1.

Como puede verse en dicha tabla, las frecuencias correspondientes a máximos de absorción ($\nu_{\text{abs}}(0,0)$) y de emisión fluorescente ($\nu_{\text{fluor}}(0,0)$) asociadas a las transiciones (0,0) de **1**, **2** y **3** muestran un corrimiento batocrómico con el aumento de la polaridad del medio, hecho que se evidencia a través de los valores que toma la expresión del corrimiento de Stokes ($\Delta\text{Stokes} = \nu_{\text{abs}}(0,0) - \nu_{\text{fluor}}(0,0)$) (25). Los resultados obtenidos, presentados en la Tabla -1, nos llevaron además a analizar el comportamiento observado a través de la correlación lineal que existe entre el ΔStokes y el parámetro de Lippert (26) (ΔL) el que caracteriza al solvente. Dicha correlación desarrollada por Lippert, está dada por la expresión [1]:

$$\Delta\text{Stokes} = 2 \cdot (\mu_e - \mu_f)^2 \cdot \Delta L / hcr^3 \quad [1]$$

Tabla -1. Efecto del solvente en los espectros electrónicos del carbazol y de los N-acil carbazoles (1) y (2).

(i) Carbazol^(a).

Solventes	λ_{abs} (0,0) (nm)	ν_{abs} (0,0) (cm ⁻¹)	$\Delta\nu_{abs}^{(a)}$ (cm ⁻¹)	λ_{fluor} (0,0) (nm)	ν_{fluor} (0,0) (cm ⁻¹)	$\Delta\nu_{fluor}^{(b)}$ (cm ⁻¹)	$\Delta Stokes^{(c)}$ (cm ⁻¹)	E_{abs} (S ₁) Kcal/mol	E_{fluor} (S ₁) Kcal/mol	ϕ_{fluor}	$\tau_{fluor}^{(e)}$ (nseg)
Hexano	332	30120	---	339	29499	---	621	86,1	84,4	0,485	15,8
Benceno	333	30030	90	341	29326	173	707	85,9	84,1	---	---
CH ₂ Cl ₂	333	30030	90	342	29240	259	790	85,9	83,6	0,661	---
EtOH	336	29762	358	346	28902	597	860	85,1	82,7	0,440	15,3
MeCN	334	29940	180	345	28986	513	954	85,6	82,9	0,493	---

(ii) N-acetil carbazol^(a).

Hexano	312	32051	---	337	29674	---	2377	91,7	84,9	0,093	---
CH ₂ Cl ₂	314	31847	204	338	29586	88	2261	91,1	84,6	0,049	8,2
EtOH	315	31746	305	342	29240	434	2506	90,8	83,6	0,053	10,3
MeCN	316	31646	405	343	29155	348	2491	90,5	83,4	0,051	---

Tabla -1. Continuación.

(iii) N-benzoil carbazo(a).

Hexano	312	32051	----	341	29326	----	2725	91,7	83,7	0,034	---
CH ₂ Cl ₂	314	31847	204	343	29155	171	2692	90,8	83,4	0,047	
EtOH	315	31746	305	344	29070	256	2676	90,2	82,2	0,010	12,6
MeCN	317	31153	898	345	28986	340	2167	89,2	82,9	0,008	---

(a) Concentraciones del orden de 10⁻⁵ mol.dm⁻³; λ_{exc} : 310 nm; T: 298 K; (b) $\Delta v_{abs} = v_{abs}(0,0)$ [hex] - $v_{abs}(0,0)$ [ste.];

(c) $\Delta v_{fluo} = v_{fluo}(0,0)$ [hex] - $v_{fluo}(0,0)$ [ste.]; (d) $\Delta = v_{abs}(0,0) - v_{fluo}(0,0)$; (e) Tiempo de vida media de fluorescencia medidos en este trabajo de Tesis.

donde r es el radio esférico de aproximación de la molécula estudiada (carbazol, $r = 3,9 \text{ \AA}$; N-acetil carbazol, $r = 4,1 \text{ \AA}$; N-benzoil carbazol, $r = 4,5 \text{ \AA}$), μ_e y μ_f son los momentos dipolares de las moléculas antes mencionadas en el estado electrónico excitado y en el estado electrónico fundamental respectivamente, h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz y ΔL es el parámetro del solvente de Lippert que a su vez se relaciona con el índice de refracción (n) y la constante dieléctrica (ϵ) a través de la expresión [2]:

$$\Delta L = [(\epsilon - 1) / (2\epsilon + 1)] - [(n^2 - 1) / (2n^2 + 1)] \quad [2]$$

En la Figura -4, se muestra el gráfico que resulta de representar, para las soluciones de carbazol en solventes de diferente polaridad (hexano, benceno, CH_2Cl_2 , EtOH, MeCN), los valores de ΔStokes determinados experimentalmente vs los de ΔL calculados. Los valores de ϵ y n para calcular el parámetro del solvente de Lippert (ΔL) fueron tomados de la literatura (12).

Como puede observarse en dicha figura se verifica la correlación lineal predicha por la expresión [1] para todos los solventes. Por aplicación del método de cuadrados mínimos se optimizó la recta y a partir de su pendiente se calculó el valor de $\Delta\mu = \mu_e - \mu_f$. Para las soluciones de N-acetil carbazol y N-benzoil carbazol en los solventes antes mencionados se verificó nuevamente la correlación lineal predicha por la expresión [1] y empleando la metodología antes mencionada se calcularon los valores de $(\mu_e - \mu_f)$ para ambos sustratos. En la Tabla -2 se presentan los valores calculados de $\Delta\mu$ y los radios esféricos de aproximación de los sustratos antes mencionados.

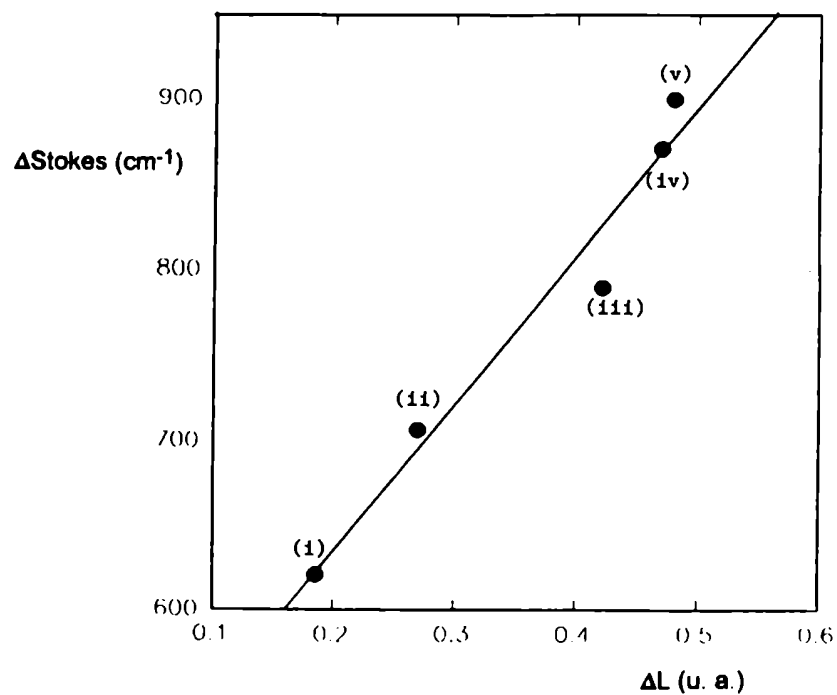


Figura -4. ΔStokes vs ΔL para el carbazol en diferentes solventes: (i) hexano; (ii) benceno; (iii) CH_2Cl_2 ; (iv) MeCN y (v) EtOH.

Tabla -2. Valores calculados de $\Delta\mu$ y r (radio esférico de aproximación) haciendo uso de las ecuaciones de Stokes [1] y Lippert [2].

Sustrato	$\Delta\mu$ (Debye)	r (32) (Å)
Carbazol	2,39	3,9
N-acetil carbazol	4,45	4,1
N-benzoil carbazol	6,40	4,5

Cabe destacar que el método desarrollado por Lippert permite calcular el valor de $\Delta\mu = \mu_e - \mu_f$ el que sólo depende de la magnitud absoluta del momento dipolar de la transferencia de carga y no de los ángulos entre los dipolos. Además, la expresión [1] es válida cuando se cumplen las siguientes condiciones (27):

- (a) los momentos dipolares asociados a los estados electrónicos de Franck - Condon son similares a los momentos dipolares asociados a los estados electrónicos relajados;
- (b) el valor de r no debe cambiar cuando ocurre una transición electrónica entre el estado electrónico fundamental y el estado electrónico excitado;
- (c) los valores de Δ Stokes deben ser medidos en una serie de solventes que posean valores de n similares, pero con diferentes valores de la constante dieléctrica (ϵ).

Las primeras condiciones ((a) y (b)) indican que en el sustrato estudiado no deben ocurrir grandes cambios de geometría en el estado electrónico excitado luego de ocurrir una transición electrónica.

De los valores experimentales de $\Delta\mu$ obtenidos por el método de Lippert (Tabla -2), sólo es posible comparar el valor de $\Delta\mu$ del carbazol con aquél obtenido a partir de cálculos teóricos realizados por Mataga y col. (28),(29). En dicho trabajo se publica un valor de $\Delta\mu = 2,43$ Debye para el carbazol el que se aproxima satisfactoriamente con el valor experimental obtenido en este trabajo (2,39 Debye).

Del análisis de los valores de los desplazamientos de Stokes (Δ) presentados en la Tabla -1, surge que los espectros electrónicos de emisión fluorescente de las soluciones de **1**, **2** y **3** en hexano se encuentran desplazados hacia el rojo respecto de sus espectros electrónicos de absorción UV, siendo más pronunciado dicho desplazamiento para el caso de los N-acil carbazoles, **1** y **2**. Además, se observa que cuando se aumenta la polaridad del medio, por ejemplo al pasar de hexano a EtOH, los valores de Δ sufren un cambio del mismo tipo. Este resultado experimental sugiere que los espectros electrónicos de absorción UV y de emisión fluorescente de

las soluciones de **1**, **2** y **3** muestran una cierta sensibilidad a los cambios de polaridad del medio. Efectivamente, dichos cambios se encuentran también reflejados en los valores obtenidos de $\Delta v_{\text{abs}}(0,0)$ y $\Delta v_{\text{fluo}}(0,0)$ presentados en la Tabla -1, habiéndose elegido al hexano como solvente no polar de referencia. Cabe destacar que el corrimiento batocrómico en los espectros electrónicos de absorción UV son pequeños mientras que en los espectros electrónicos de emisión fluorescente el corrimiento batocrómico es mayor, resultando éstos más sensibles al aumento de la polaridad del medio. Además, el orden de aumento observado en los valores de $\Delta v_{\text{abs}}(0,0)$ y $\Delta v_{\text{fluo}}(0,0)$ con el aumento de la polaridad del medio son típicos de las transiciones electrónicas del tipo $\pi\pi^*$ e indican como era de esperar que los estados electrónicos excitados de los sustratos **1**, **2** y **3** están ligeramente más estabilizados en solventes polares (EtOH, MeCN). Este mismo resultado también se observa comparando los valores de $E_{\text{abs}}(S_1)$ y $E_{\text{fluo}}(S_1)$ obtenidos, los que figuran en la Tabla -1.

Paralelamente, se registraron los espectros electrónicos de excitación fluorescente de **1**, **2** y **3** en los solventes antes mencionados y dichos espectros resultaron totalmente superponibles a los espectros electrónicos de absorción UV presentando éstos además la misma resolución espectroscópica.

Por otra parte, los espectros electrónicos de emisión fluorescente de los sustratos estudiados (**1**, **2** y **3**) mantienen la estructura vibracional, como correcta "imagen especular" de las bandas de absorción $^1L_b \leftarrow ^1A$, respecto tanto de los espectros electrónicos de absorción UV como de los de excitación fluorescente, en todos los solventes empleados. Este hecho se debe a que como ya indicamos las bandas de absorción $^1L_b \leftarrow ^1A$ y $^1L_a \leftarrow ^1A$ no se superponen entre ellas al reemplazar el H-9 (NH) del carbazol por los grupos CH_3CO y PhCO , sino que dichas bandas presentan un corrimiento hipsocrómico en forma paralela reflejo de una modificación análoga en la energía de los estados electrónicos involucrados

disminuyendo en consecuencia la posible interacción vibracional entre los estados electrónicos 1L_a y 1L_b en **1** y en **2**, respectivamente.

En la Tabla -1 también se presentan los valores de los rendimientos cuánticos de emisión fluorescente de los sustratos estudiados **1**, **2** y **3** en solventes de diferente polaridad. Comparando los valores de ϕ_{flu} obtenidos para **3** con aquéllos obtenidos para **1** y **2**, se observa que los valores de éstos últimos difieren en un orden de magnitud con respecto a los valores obtenidos para **3**. Este comportamiento sería atribuible al hecho que el reemplazo del hidrógeno en la posición 9 (NH) del carbazol por los grupos CH_3CO y $PhCO$, favorecería el cruce intersistema y la desactivación no emisiva (liberación de calor al medio), procesos estos de desactivación del estado electrónico excitado que compiten eficientemente con el de emisión fluorescente.

Paralelamente, se estudió el efecto de la polaridad del solvente sobre el rendimiento cuántico de emisión fluorescente de **1**, **2** y **3** correlacionando éstos con el parámetro de Reichardt ($E_T(30)$).

Para el caso del carbazol se observa que un aumento de la polaridad del solvente no afecta significativamente al rendimiento cuántico de emisión fluorescente de dicho sustrato. Para los casos de los N-acil carbazoles **1** y **2** se observa que un aumento de la polaridad del solvente produce una marcada disminución de los rendimientos cuánticos de emisión fluorescente de dichos sustratos, siendo más notable dicha disminución para el caso del N-benzoil carbazol.

Este comportamiento se debería a que el estado electrónico excitado singulete de los N-acil carbazoles presentan un momento dipolar importante comparado con el del carbazol (ver Tabla -2) por lo que los sustratos polares estabilizan muy bien dichos estados excitados favoreciéndose durante el tiempo de vida de los mismos, los procesos de desactivación no emisivos.

Estudios de Flash Fotólisis serían necesarios para poder determinar los valores de los rendimientos cuánticos de emisión fosforescente (ϕ_{fosf}) y las constantes de velocidad de cruce de intersistemas (K_{cis}) para las soluciones de **1**, **2** y **3** en los solventes antes mencionados, pudiéndose calcular indirectamente, a partir de dichos parámetros cinéticos, las constantes de velocidad del proceso de conversión interna (K_{ci}) y así finalmente poder realizar un estudio más detallado del efecto del solvente sobre la fotofísica de los sustratos estudiados.

Paralelamente, se estudió la dependencia de los espectros electrónicos de emisión fluorescente de los sustratos **1**, **2** y **3** con la variación de la concentración de los mismos, en solventes de diferente polaridad tales como benceno, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CCl_4 y EtOH. Las concentraciones de las soluciones fueron variadas entre 10^{-5} y 10^{-2} mol.dm⁻³, seleccionándose para la excitación tres longitudes de onda diferentes: 280, 310 y 370 nm. Los resultados obtenidos para cada uno de los sustratos antes mencionados se presentan en las Tablas -3, -4, -5 y -6, y a modo de ejemplo se presentan en las Figuras -5(a) y -5(b) los espectros electrónicos de emisión fluorescente de soluciones etanólicas de **3**.

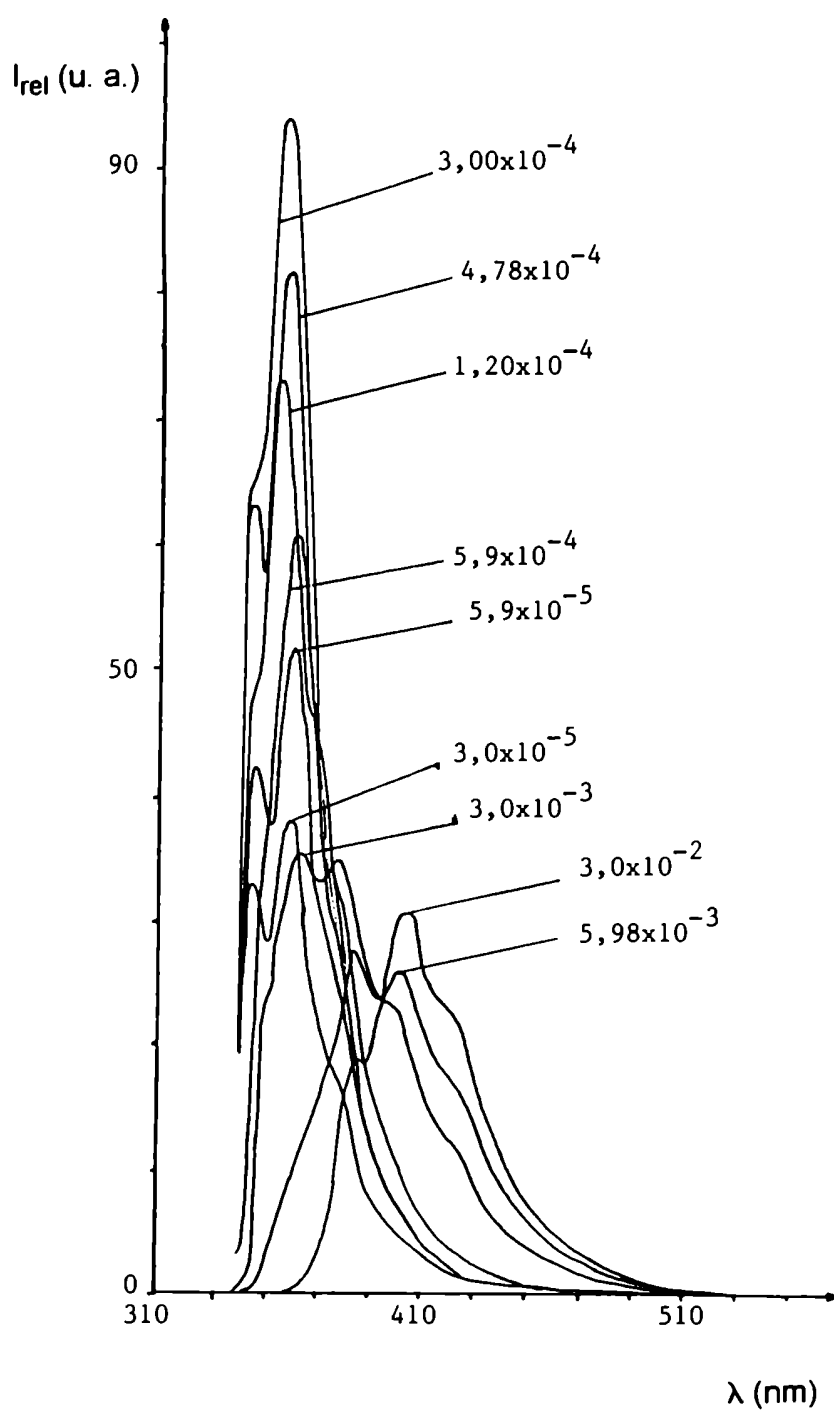


Figura -5(a). Efecto de la concentración en los espectros electrónicos de emisión fluorescente del carbazol (solvente: EtOH; λ_{exc} : 310 nm; temperatura 298 K; Concentraciones expresadas en $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

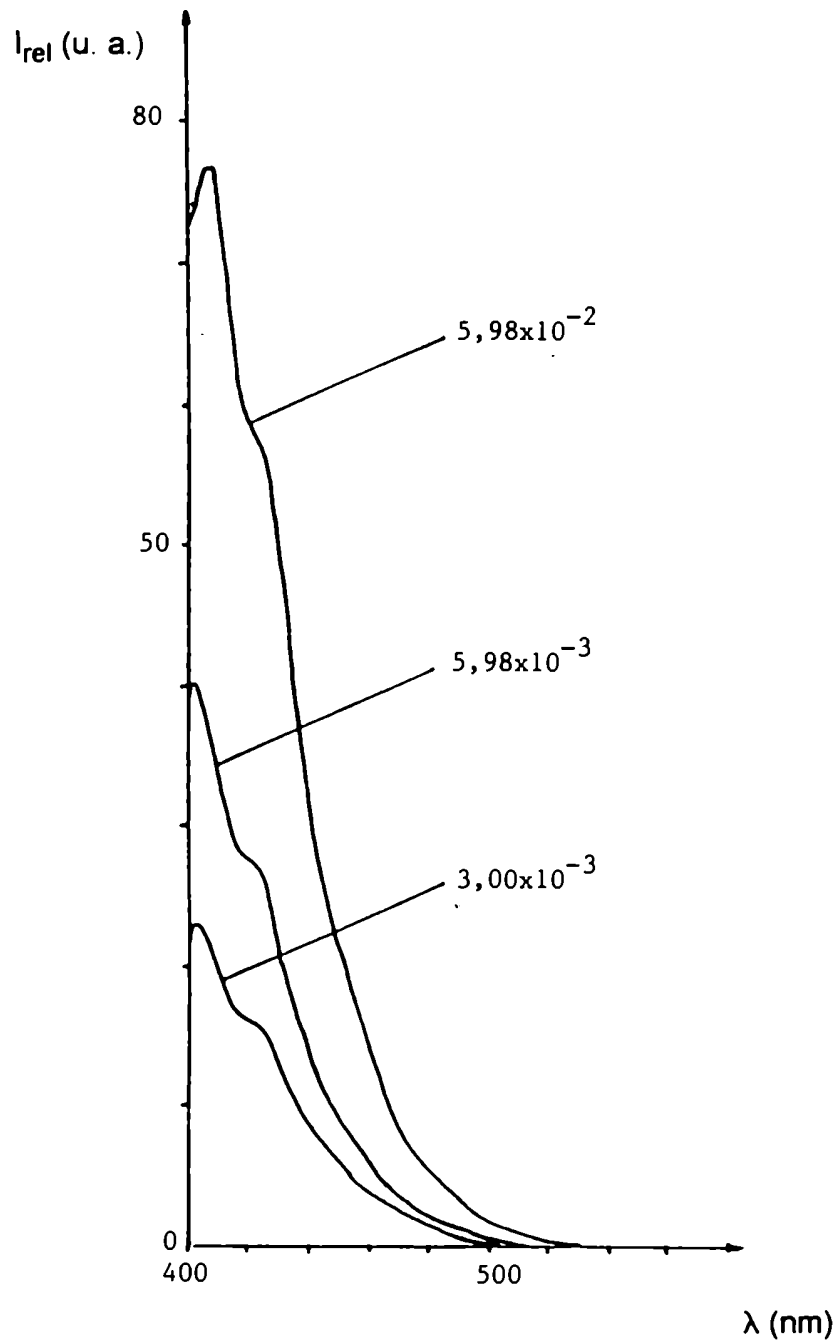


Figura -5(b). Efecto de la concentración en los espectros electrónicos de emisión fluorescente de **3** (solvente: EtOH; λ_{exc} : 370 nm; temperatura: 298 K; Concentraciones expresadas en mol. dm^{-3}).

Tabla -3. Espectros electrónicos de emisión fluorescente del carbazol en diferentes solventes orgánicos.

Solvente	λ_{exc} (nm)	$\lambda_{max}(em)$ (nm)	I_{rel} (unidades arbitrarias)									
			Concentraciones de 3 ($\times 10^{-5}$ mol.dm ⁻³)									
EtOH	280	347	72	78	31	13	9	---	---	---	---	---
		361	89	102	45	19	15	4	---	---	---	---
		388	---	---	---	11	9	5	5	5	5	---
		400	---	---	---	---	---	5	5	5	5	---
		310	43	63	65	47	37	---	---	---	---	---
CH ₂ Cl ₂	370	361	52	82	94	74	61	7	---	---	---	---
		388	---	---	---	40	33	5	6	7	---	---
		400	---	---	---	---	---	5	5	6	---	---
		400	---	---	---	---	---	23	40	77	---	---
		420	---	---	---	---	---	16	28	58	---	---
	280	340	60	43	---	---	---	---	---	---	---	---
		355	77	58	36	13	11	2	1	1	---	---
		373	---	---	15	8	7	6	3	2	1	---
		384	---	---	---	---	---	7	3	3	3	---
		310	27	38	---	---	---	---	---	---	---	---
	370	355	31	47	57	52	49	2	1	1	---	---
		373	---	---	32	30	---	3	3	2	1	---
		384	---	---	---	---	---	2	3	3	3	---
		400	---	---	---	---	---	9	14	39	41	---
		420	---	---	---	---	---	6	9	26	31	---

Tabla -3. Continuación.

Solvente	λ_{exc} (nm)	$\lambda_{max}(em)$ (nm)	5,98	11,98	29,94	47,90	59,88	299,00	598,80	2994,00	5988,00
CHCl ₃	280	355	---	---	3	2	1	1	---	---	---
	310	354	---	---	5	5	2	1	---	---	---
	350	382	---	---	---	1	1	2	4	4	3
		403	---	---	---	1	1	3	5	6	5
CCl ₄ (a)		426	---	---	---	1	1	2	4	3	3
	370	406	---	---	--	>1	1	2	---	---	---
		435	---	---	---	>1	1	2	1	---	---
		455	---	---	---	>1	1	2	1	---	---

(a) Excitando a $\lambda_{exc} = 280$ nm y a $\lambda_{exc} = 310$ nm, no se detecta emisión fluorescente en todo el rango de concentraciones estudiado.

Los datos presentados en la Tabla -3 correspondientes a las soluciones de carbazol en CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 y EtOH muestran que las intensidades relativas de emisión fluorescente dependen fuertemente de la concentración del sustrato, independientemente del solvente empleado, usando tanto $\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ nm}$ como $\lambda_{\text{exc}} = 310 \text{ nm}$. Como se ve en la Figura -5(a) cuando la concentración de **3** es igual o mayor que $2,99 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ (500 ppm), los espectros electrónicos de emisión fluorescente presentan una débil señal, cuyo máximo se encuentra corrido hacia el rojo y cuya intensidad relativa de emisión aumentan ligeramente con el aumento de la concentración pudiéndose observar además un punto isosbético a $\lambda = 395 \text{ nm}$. La aparición del punto isosbético indicaría que una nueva especie emisora se formaría en el medio al aumentar la concentración de **3**, cuyo máximo de emisión fluorescente está ubicado alrededor de 406 nm siendo dicho valor poco sensible a los cambios de polaridad del medio (CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , EtOH).

Este nuevo fluoróforo correspondería estructuralmente a un "excímero", o sea un complejo intermolecular formado por una molécula de carbazol electrónicamente excitada en su estado singulete y otra molécula de carbazol en su estado electrónico fundamental ($^1\text{HCA}^* \dots \text{HCA}$) o bien a un agregado electrónicamente excitado. Este tipo de estructura electrónica puede presentar una nueva banda en el espectro electrónico de emisión fluorescente, cuyo máximo de emisión generalmente se encuentra ubicado a longitudes de onda mayores respecto del máximo de emisión del monómero. La posición relativa de la nueva señal depende de la geometría del complejo formado respecto de la forma monomérica. En la literatura se encuentran descritos distintos ejemplos de formación de excímeros por distintos compuestos aromáticos (15), (30), (31), (32), (33).

Al repetir las experiencias antes mencionadas excitando las diferentes soluciones de **3** con una fuente de $\lambda = 370 \text{ nm}$ se observó nuevamente una nueva banda de emisión fluorescente cuando la concentración de **3** era igual o mayor que

$2,99 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ (500 ppm). Como se ve en la Figura -5(b), dicha banda se observa en el rango de longitudes de onda comprendida entre 400 nm y 500 nm, presentando una buena resolución espectroscópica y aumentando la intensidad relativa de la misma con el aumento de la concentración de **3**. Además, la longitud de onda de máxima emisión fluorescente de esta nueva banda es igual a 406 nm, no modificándose significativamente al aumentar la polaridad del solvente (CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , EtOH).

Cabe señalar que cuando se realizaron las experiencias antes mencionadas empleando como solvente CCl_4 , sólo se pudo estudiar la dependencia del espectro electrónico de emisión fluorescente con la concentración de **3**, excitando al sistema con $\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$. Cuando se usó $\lambda_{\text{exc}} = 280$ y 310 nm no se observó fluorescencia alguna. Este quencheo total de la emisión del carbazol monomérico podría explicarse teniendo en cuenta que el carbazol monomérico electrónicamente excitado interactuaría con el solvente (CCl_4) en su estado electrónico fundamental, posiblemente porque este último favorecería el cruce intersistemas entre el estado electrónico excitado singulete (S_1) y triplete (T_1) de **3** ($S_1 \longrightarrow T_1$) por el llamado efecto de átomo pesado (34) o bien porque al producirse el contacto molecular se favorecería la transferencia electrónica irreversible entre el estado electrónico excitado singulete del carbazol y el estado electrónico fundamental del CCl_4 , anulándose completamente por este proceso irreversible la emisión fluorescente del carbazol. En las Figuras -6(a) y -6(b) se presentan los espectros electrónicos de emisión y de excitación fluorescente de soluciones de **3** en CCl_4 . Como puede verse en la Figura -6(a) la nueva banda observada presenta estructura fina (buena resolución espectral) estando su máximo centrado en 406 nm.

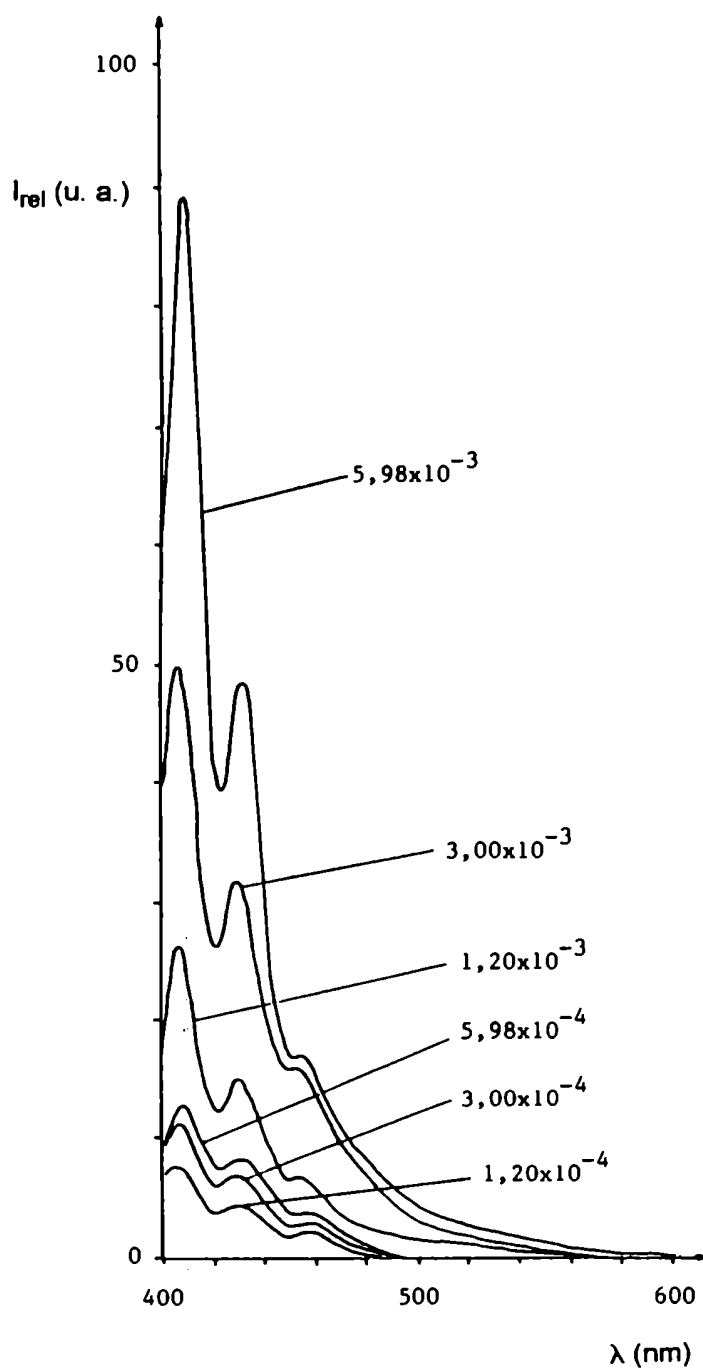


Figura -6(a). Variación de los espectros electrónicos de emisión fluorescente de **3** con la concentración (solvente: CCl_4 ; λ_{exc} : 370 nm; temperatura: 298 K; Concentraciones expresadas en mol. dm^{-3}).

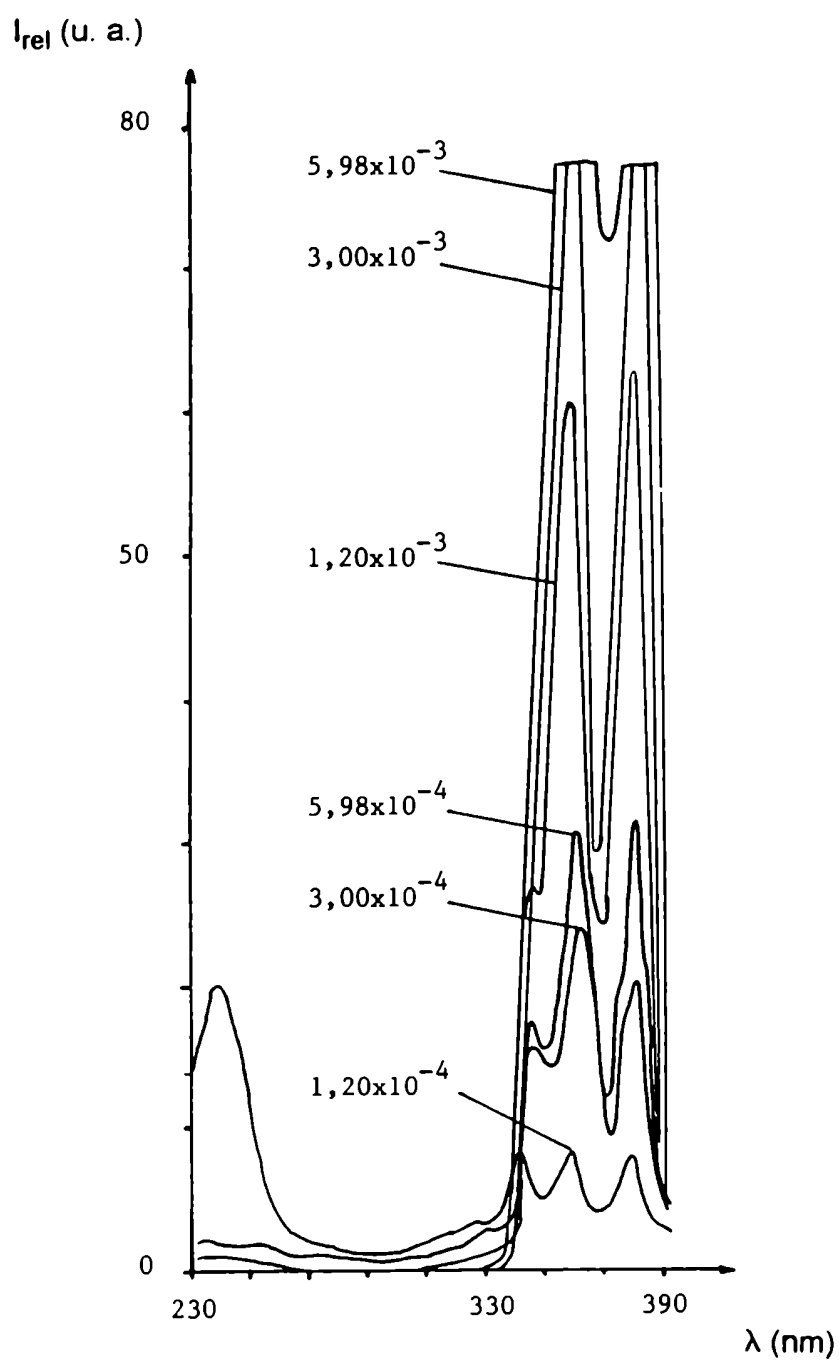


Figura -6(b). Variación de los espectros electrónicos de excitación de **3** con la concentración (solvente: CCl_4 ; $\lambda_{\text{max}}(\text{em})$: 406 nm; temperatura: 298 K; Concentraciones expresadas en $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

En forma paralela, se estudió la dependencia del espectro electrónico de excitación fluorescente de **3** con su concentración en los solventes antes mencionados. Para registrar los espectros de excitación fluorescente se seleccionaron, a partir del espectro de emisión fluorescente del carbazol, dos longitudes de onda de máxima emisión fluorescente: 360 y 406 nm. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla - 4.

Del análisis de los datos presentados en dicha tabla se concluye que las intensidades relativas de excitación fluorescentes dependen fuertemente de la concentración del compuesto **3** en todos los solventes empleados. Así en los espectros electrónicos de excitación que se realizaron a $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 360 \text{ nm}$, se observa que las intensidades relativas a las longitudes de onda correspondientes a los máximos de excitación (258, 293, 320 y 332 nm) disminuyen con el aumento de la concentración de **3** y a su vez, se observa la aparición de una nueva señal en dicho espectro a 362 nm, cuya intensidad relativa aumenta cuando la concentración de **3** es igual o mayor que $1,20 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ (200 ppm) detectándose además un punto isosbético a 344 nm. La aparición de este punto isosbético, indicaría la presencia de otra especie emisora capaz de absorber luz en el rango comprendido entre 344 y 390 nm. El comportamiento antes descrito para los espectros electrónicos de excitación en el rango de longitudes de onda comprendidas entre 230 y 344 nm se debería al fenómeno físico conocido como "filtro interno" (15) mientras que la aparición de la nueva señal en los mismos espectros, en el rango de longitudes de onda comprendido entre 344 y 390 nm, corresponderían a una nueva especie emisora diferente a la forma **3** monomérica. A continuación se presenta a modo de ejemplo en las Figuras -6(b) y -7, los espectros electrónicos de excitación fluorescente de las soluciones de **3** en CCl_4 y en EtOH, respectivamente, que muestran el comportamiento antes descrito.

Tabla -4. Espectros electrónicos de excitación fluorescente del carbazol en diferentes solventes orgánicos.

Solvente	$\lambda_{\text{max}}(\text{em})$ (nm)	$\lambda_{\text{max}}(\text{exc})$ (nm)	I_{rel} (unidades arbitrarias)									
			Concentraciones de 3 ($\times 10^{-5}$ mol.dm ⁻³)									
EtOH	360	254	83	102	16	8	---	---	---	---	---	---
		270	88	104	90	60	50	5	---	---	---	---
		290	91	96	---	---	---	---	---	---	---	---
		305	---	---	95	78	63	8	---	---	---	---
		316	---	---	---	92	---	---	---	---	---	---
CH ₂ Cl ₂	400	333	---	---	100	93	---	7	---	---	---	---
		360	---	---	---	---	---	24	48	50	---	---
		356	---	---	---	---	---	46	70	84	---	---
		390	---	---	---	---	---	---	---	33	---	---
		353	41	52	13	7	---	---	---	---	---	---
		260	75	46	56	49	---	---	---	---	---	---
		290	78	46	---	---	45	---	---	---	---	---
		320	55	64	61	52	50	---	---	---	---	---
		333	54	64	62	57	65	36	33	---	---	---
		360	---	---	---	---	---	22	26	---	---	---
	400	346	---	---	---	---	---	24	33	41	29	---
		358	---	---	---	---	---	29	40	51	45	---
		380	---	---	---	---	---	---	13	28	44	---

Tabla -4. Continuación.

Solvente	$\lambda_{\max}(\text{em})$ (nm)	$\lambda_{\max}(\text{exc})$ (nm)	5,98	11,98	29,94	47,90	59,88	299,40	598,80	2994,00	5998,00
CHCl ₃	355	270	4	4	5	3,8	2,5	1	---	---	---
		290	6	6	---	---	---	---	---	---	---
		310	3	5	6	6	5	3	<1	---	---
		320	3	5	5	6	5	3	<1	---	---
		332	3	5	6	6	6	5	---	---	---
		345	---	---	---	---	---	---	3	2	1
	400	356	---	---	---	1	2	6	8	9	6
CCl ₄		380	---	---	---	1	1	5	9	21	24
	405	360	---	---	---	<1	1	2	3	5	9
		380	---	---	---	<1	1	3	5	10	14

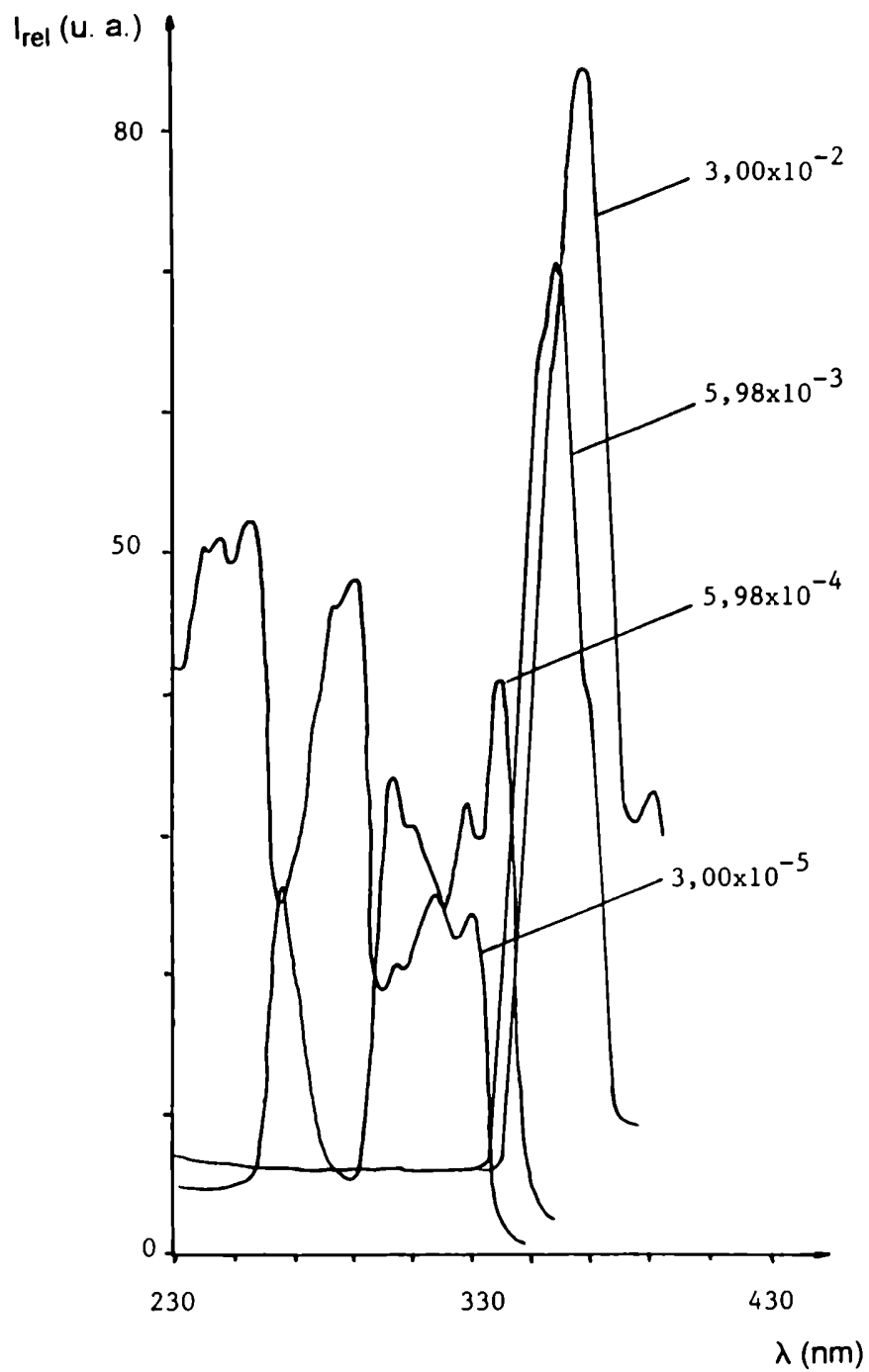


Figura -7. Variación de los espectros electrónicos de excitación fluorescente de **3** con la concentración (solvente: EtOH; $\lambda_{max}(em)$: 360 nm; temperatura: 298 K; Concentraciones expresadas en mol.dm⁻³).

Tal cual se muestra en la Figura -8, los espectros electrónicos de excitación que resultan de fijar el $\lambda_{\text{max}}(\text{em})$ en 406 nm, muestran una única señal sin resolución espectral en el rango de longitudes de onda de excitación comprendido entre 345 y 390 nm, sólo cuando la concentración de **3** es igual o mayor que $1,20 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ (200 ppm) y también se observa que las intensidades relativas de las mismas aumentan con el aumento de la concentración, independientemente del solvente empleado.

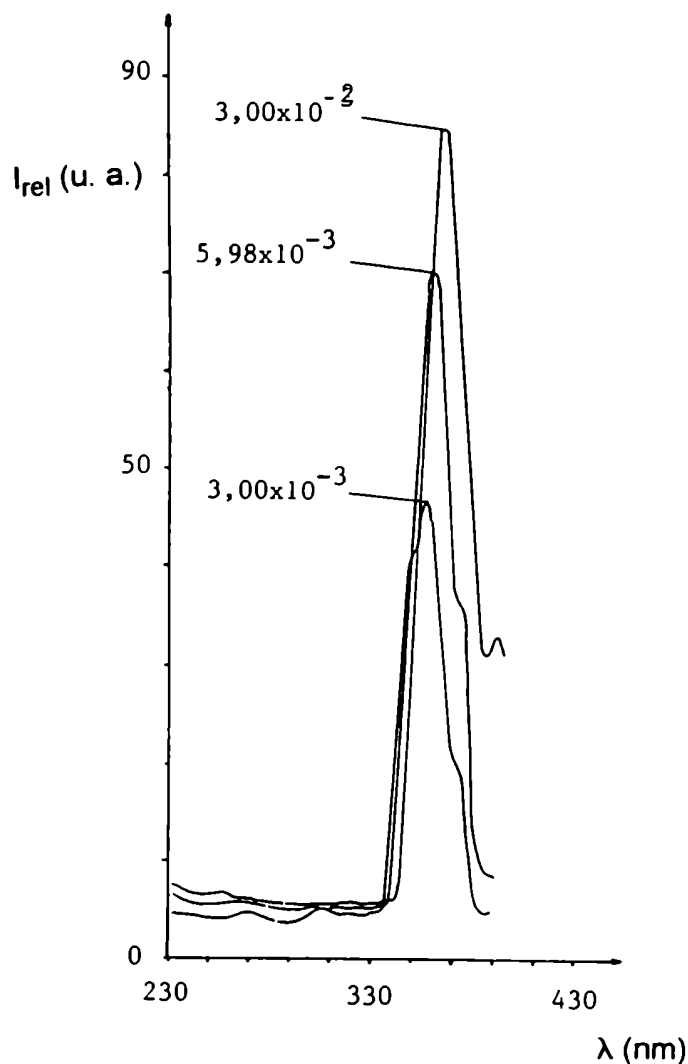


Figura -8. Variación de los espectros electrónicos de excitación fluorescente de **3** con la concentración (solvente: EtOH; $\lambda_{\text{max}}(\text{em})$: 406 nm; temperatura: 298 K; Concentraciones expresadas en mol.dm^{-3}).

Estos resultados experimentales avalarían la propuesta de que una nueva especie emisora, diferente a la forma **3** monomérica, estaría presente en las soluciones de **3** de concentración igual o mayor que $1,20 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³ (200 ppm) independientemente del solvente empleado (CH₂Cl₂, CHCl₃, EtOH).

Con el objeto de verificar que las bandas observadas corresponderían a una nueva especie emisora estructuralmente del tipo excímero (ó agregdo en su estado electrónico excitado) y que no se deberían simplemente a algún efecto de tipo óptico, se reiteraron las experiencias antes mencionadas excitando las soluciones de **3** en CH₂Cl₂ a dos longitudes de onda diferentes ($\lambda_{exc} = 310$ y 370 nm) variándose las concentraciones de las soluciones entre $5,98 \times 10^{-3}$ y $5,39 \times 10^{-2}$ mol.dm⁻³. En estas experiencias se emplearon cubetas de cuarzo de 1 mm de paso óptico y los espectros electrónicos de excitación y emisión fluorescente fueron registrados empleando la técnica de luminiscencia frontal (45°) (25).

Los espectros electrónicos de excitación y emisión fluorescentes de las soluciones de **3** en CH₂Cl₂ obtenidos mediante esta técnica se muestran en las Figuras -9(a), -9(b) y -9(c).

Como se observa en la Figura -9(a), cuando las soluciones de **3** fueron excitadas con λ_{exc} : 310 nm nuevamente se observó la banda a $\lambda_{max}(em) = 406$ nm, sin mayor resolución espectroscópica, la que aumenta su intensidad relativa con el aumento de la concentración de **3**, confirmándose de esta manera que dicha señal correspondería a la emisión de un excímero y que no se debería simplemente a un efecto óptico debido al empleo de soluciones muy concentradas.

En la Figura -9(b) se muestran los espectros fluorescentes de soluciones de **3** en CH₂Cl₂ los que fueron obtenidos con $\lambda_{exc} = 370$ nm. Se observa que la señal de emisión del monómero **3** ($\lambda_{exc}(em) = 360$ nm) disminuye con el aumento de la concentración de éste, estando la misma parcialmente cubierta por la nueva banda

del excímero ($\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 406 \text{ nm}$) cuya intensidad de emisión fluorescente aumenta ligeramente con el aumento de la concentración de **3**.

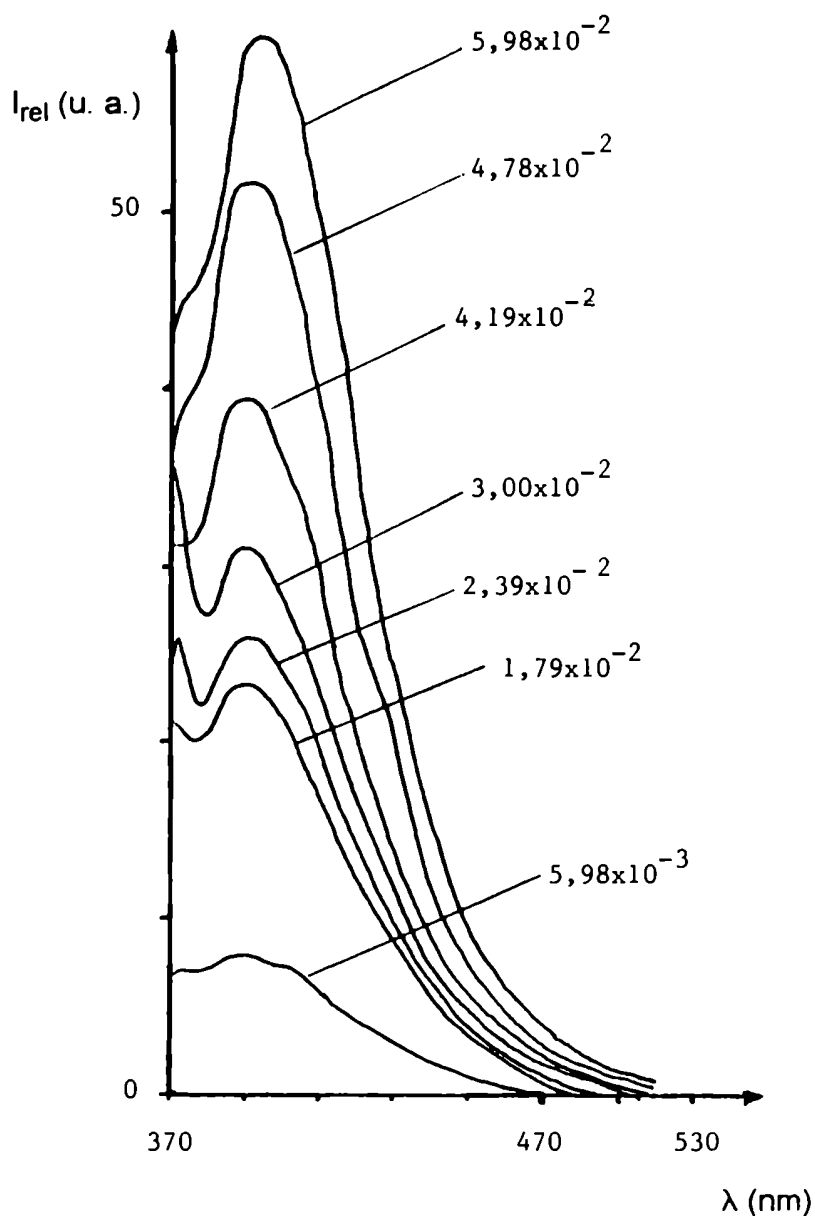


Figura -9(a). Variación de los espectros electrónicos de emisión fluorescente de **3** con la concentración (solvente: CH_2Cl_2 ; técnica de luminiscencia frontal (45°); λ_{exc} : 310 nm; temperatura: 298 K; Concentraciones expresadas en $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

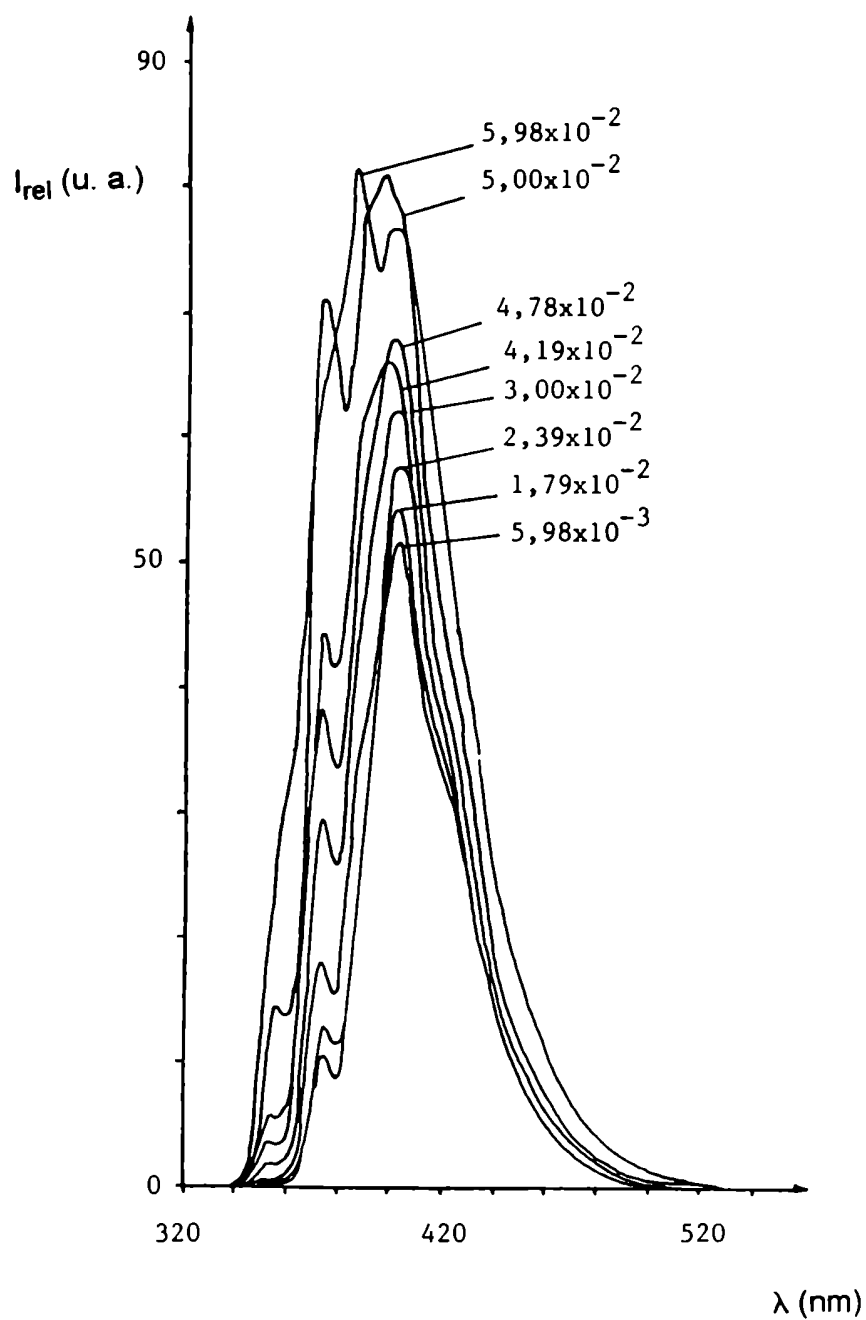


Figura -9(b). Variación de los espectros electrónicos de emisión fluorescente de 3 con la concentración (solvente: CH_2Cl_2 ; técnica de luminiscencia frontal (45°); λ_{exc} : 370 nm; temperatura: 298 K; Concentraciones expresadas en $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

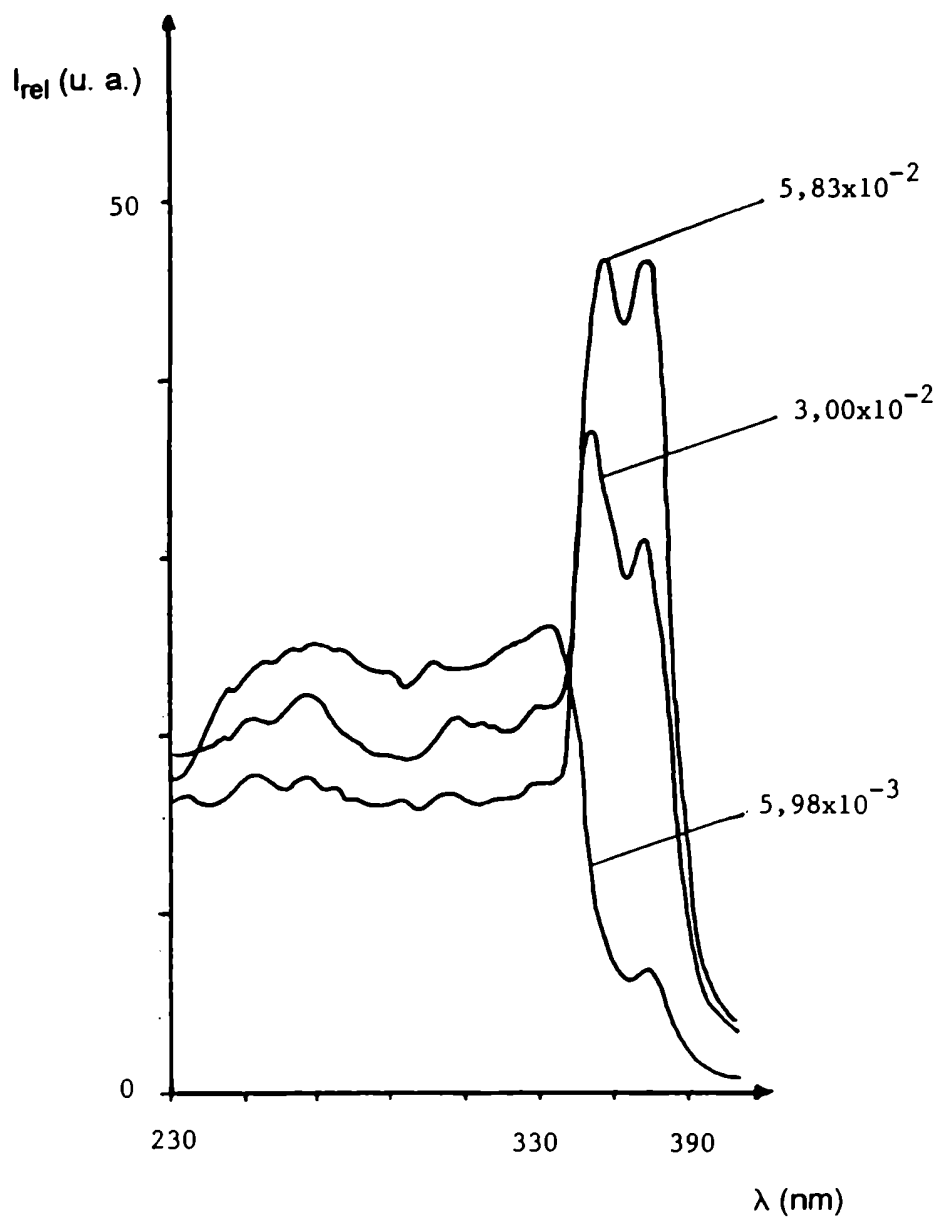


Figura -9(c). Variación de los espectros electrónicos de excitación fluorescente de **3** con la concentración (solvente: EtOH; técnica de luminiscencia frontal (45°); $\lambda_{\text{max}}(\text{em})$: 406 nm; temperatura: 298 K; Concentraciones expresadas en mol. dm^{-3}).

Al analizar la Figura -9(c) se observa que los espectros de excitación fluorescente de **3** en EtOH se modifican con el aumento de la concentración de **3**, presentando un punto isosbético a $\lambda = 334$ nm y una nueva señal fluorescente, con buena resolución espectral, en el rango de longitudes de onda comprendido entre 334 y 385 nm, cuyas intensidades relativas aumentan con el aumento de la concentración de **3**.

El hecho de haber utilizado la técnica de luminiscencia frontal, como técnica alternativa para la caracterización de las especies emisoras presentes en los sistemas estudiados, nos permitió comprobar que efectivamente la nueva banda de emisión fluorescente ($\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 406$ nm) correspondería a una especie emisora de tipo excímero. Es importante señalar que haciendo uso de esta metodología alternativa, por medio de la cual el camino óptico que recorre el haz de luz se reduce en un 90% respecto del mismo en la técnica de luminiscencia a 90° , se disminuye la posible contribución en los espectros obtenidos a altas concentraciones de carbazol del fenómeno de auto-absorción o "filtro - interno".

En la Figura -10(a), -10(b) y -10(c) se presentan los espectros electrónicos de emisión y excitación fluorescente de las soluciones de **3** en CH_2Cl_2 registrados empleando la técnica de luminiscencia a 90° y excitando dichas soluciones con $\lambda_{\text{exc}} = 310$ y 370 nm.

Si bien el análisis detallado de los espectros electrónicos de emisión y excitación fluorescente del tipo de los presentados en la Figura -9(a), -9(b) y -9(c) (luminiscencia a 45°) fue realizado en forma exhaustiva cuando se discutieron los resultados obtenidos para las soluciones etanólicas de **3** (ver páginas 43 y subsiguientes), aquí simplemente se quiere mostrar que los resultados obtenidos para las soluciones de **3** en CH_2Cl_2 , empleando la técnicas de luminiscencia a 45° , son similares a aquéllos donde se usó la técnica de luminiscencia a 90° , pudiéndose

realizar una fácil comparación de los espectros electrónicos de excitación y emisión fluorescentes obtenidos por ambas técnicas.

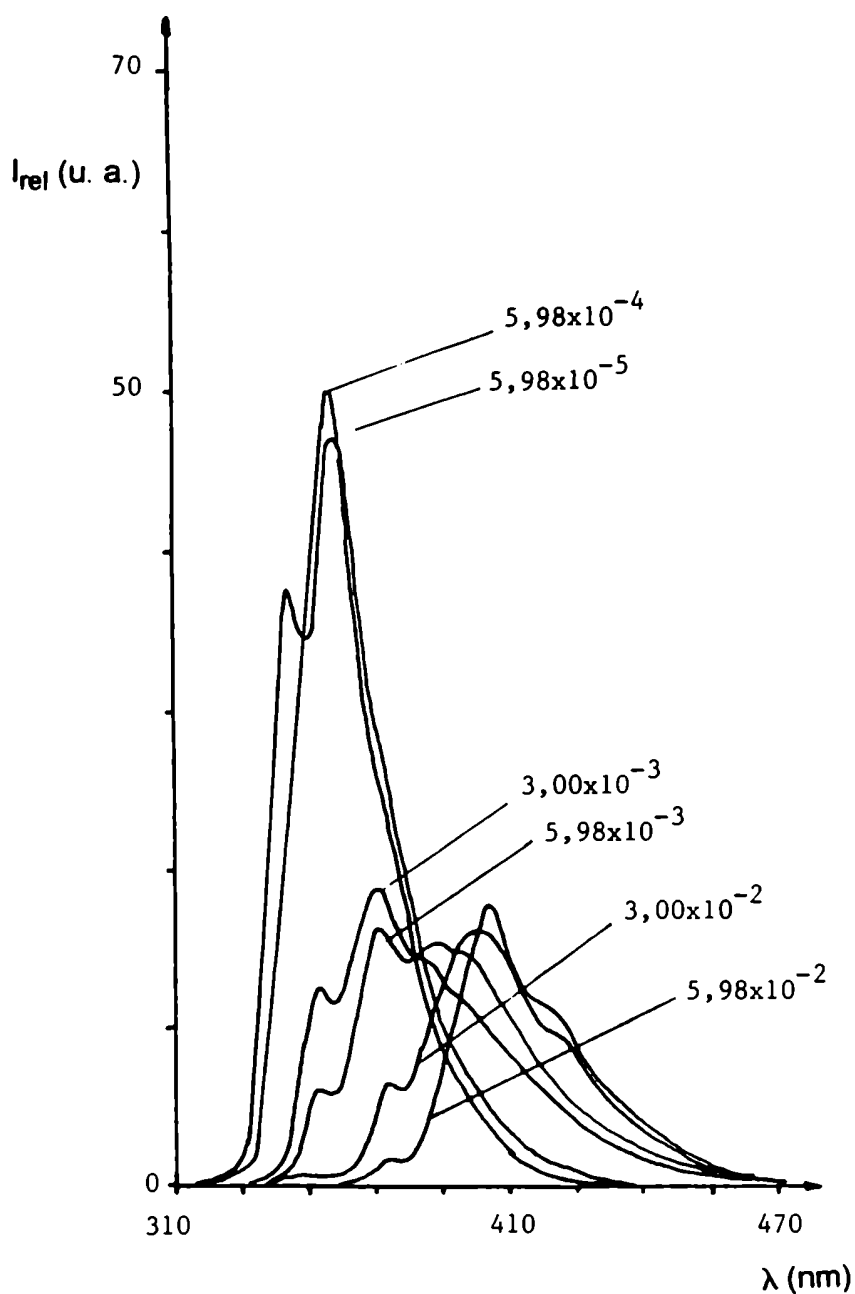


Figura -10(a). Variación de los espectros electrónicos de emisión fluorescente de **3** con la concentración (solvente: CH_2Cl_2 , técnica de luminiscencia a 90° ; λ_{exc} : 310 nm; temperatura: 298 K; Concentraciones expresadas en $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

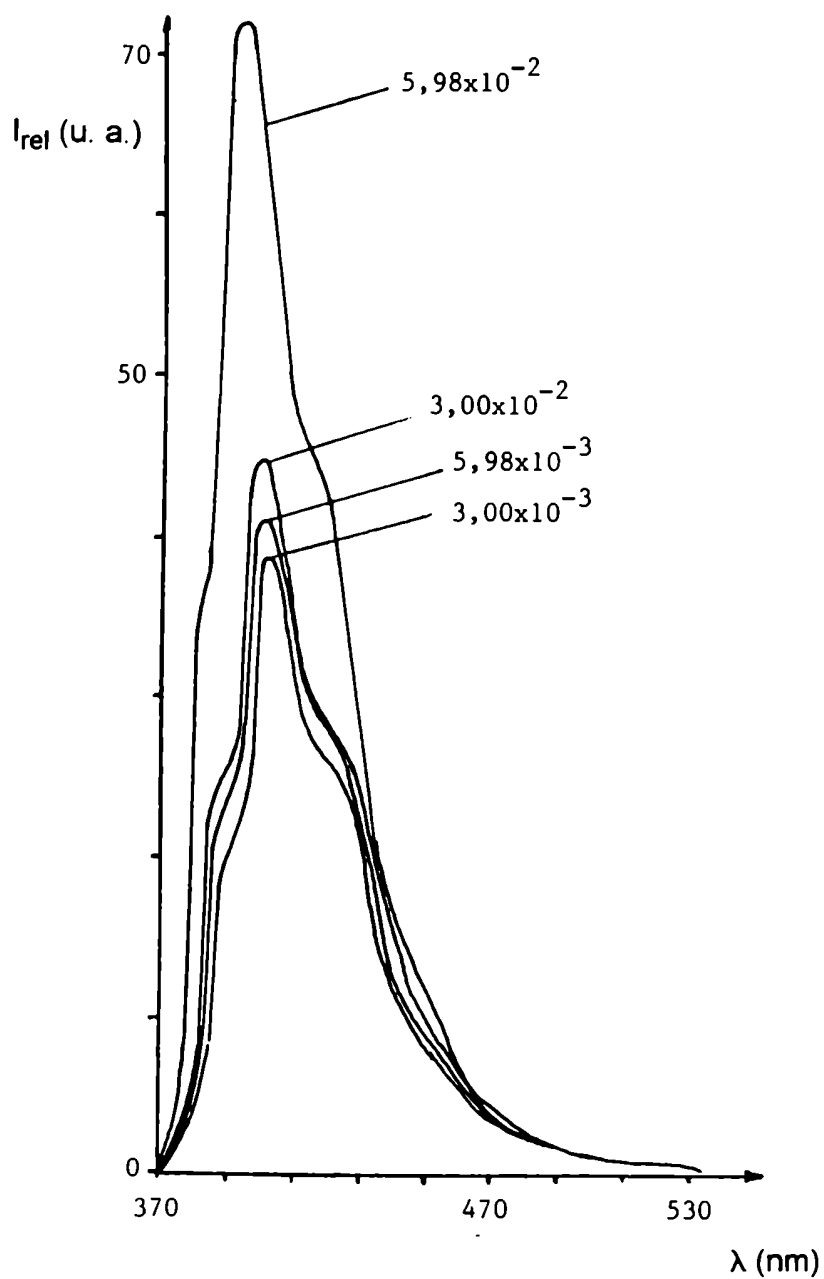


Figura -10(b). Variación de los espectros electrónicos de emisión fluorescente de **3** con la concentración (solvente: CH_2Cl_2 , técnica de luminiscencia a 90° ; λ_{exc} : 370 nm; temperatura: 298 K; Concentraciones expresadas en $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

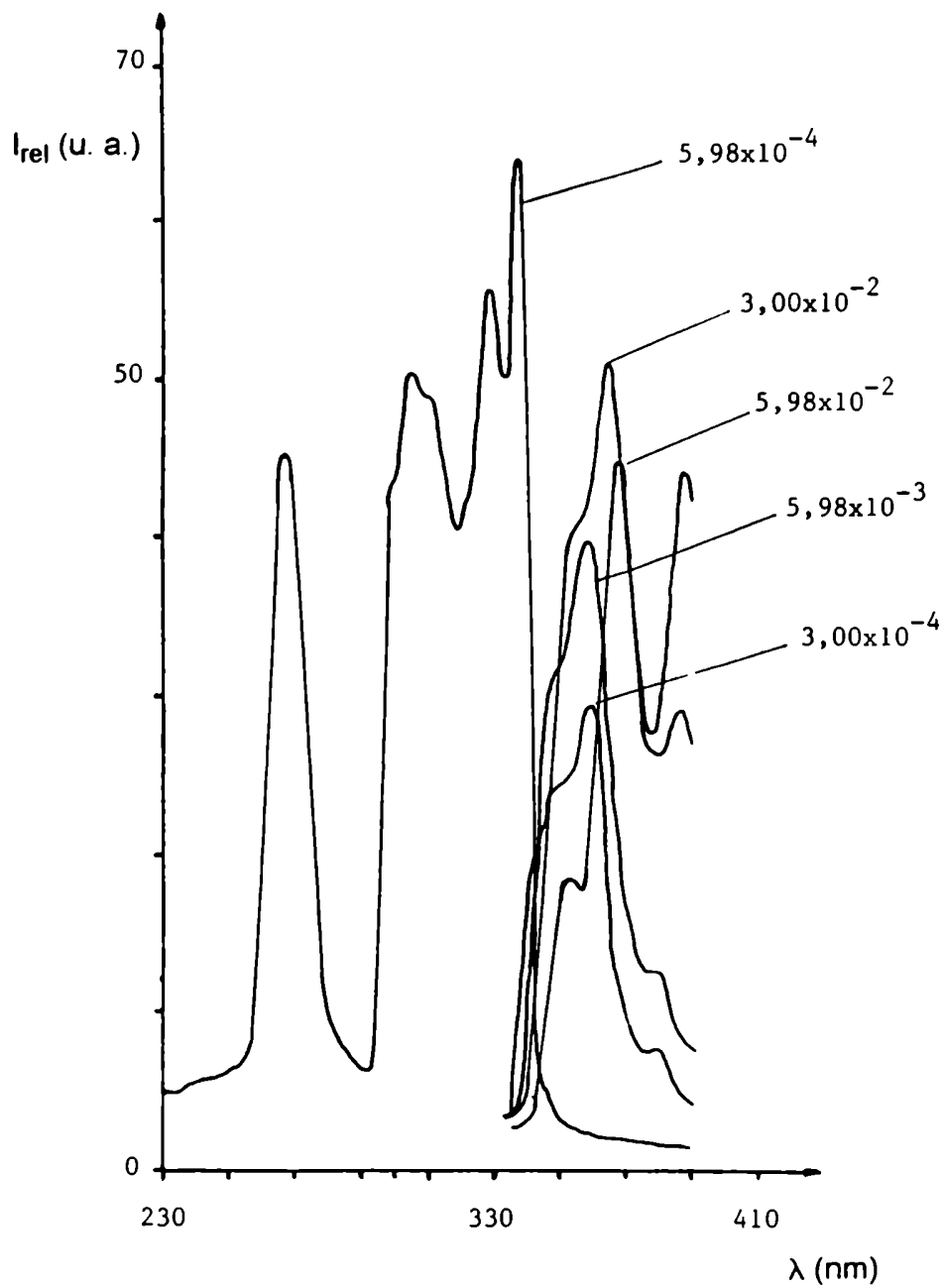


Figura -10(c). Variación de los espectros electrónicos de excitación fluorescente de **3** con la concentración (solvente: CH₂Cl₂; técnica de luminiscencia a 90°; $\lambda_{max}(em)$: 360 nm; temperatura: 298 K; Concentraciones expresadas en mol.dm⁻³).

Siguiendo con el uso de la metodología de luminiscencia a 90° fue estudiada la variación de los espectros electrónicos de emisión y de excitación fluorescentes de los N-acil carbazoles (N-acetil carbazol y N-benzoil carbazol) con la concentración de los mismos. Se usaron solventes de distintas polaridad, tales como: CCl₄, CHCl₃, CH₂Cl₂ y EtOH. Los resultados obtenidos para los compuestos **1** y **2**, se presentan en las Tablas -5 y -6.

Del análisis de los datos correspondientes a **1** presentados en las Tablas -5(a) y -5(b) se concluye que, las intensidades relativas de los espectros electrónicos de emisión y excitación fluorescentes disminuyen con el aumento de la concentración de **1**, en todos los solventes empleados. Como ejemplo se presenta en las Figuras -11(a), -11(b), -11(c) y -11(d) los espectros de emisión y excitación fluorescentes de **1** en EtOH (ver páginas 56 y subsiguientes).

En los espectros electrónicos de emisión fluorescentes de **1** se observa que cuando se usa una $\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ nm}$, éstos presentan un comportamiento similar al descrito para el carbazol (ver Figura -9(a)). Aquí también se observa la aparición de una nueva banda de emisión fluorescente débil, de mucha menor intensidad respecto de la correspondiente señal de emisión fluorescente de **1** monomérico, cuando la concentración de la solución de **1** es igual o mayor que $2,39 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (500 ppm). Cuando las soluciones se excitan con $\lambda = 370 \text{ nm}$ se observa una banda de emisión fluorescente a $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 420 \text{ nm}$ cuya intensidad aumenta con el aumento de la concentración de **1** (ver Figura -11 (b)).

Estas evidencias experimentales nos permiten nuevamente concluir que una nueva especie emisora, diferente a la forma **1** monomérica, se formaría a altas concentraciones de **1**. De los espectros electrónicos de excitación fluorescentes de **1** que se presentan en la Figura -11(c), se concluye que al seleccionarse $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 350 \text{ nm}$ las intensidades relativas a las longitudes de onda correspondientes a máximos de excitación comprendidos entre 230 y 310 nm disminuyen con el

Tabla -5(a). Espectros electrónicos de emisión fluorescente del N-acetil carbazol en diferentes solventes orgánicos.

Solvente	λ_{exc} (nm)	$\lambda_{max}(em)$ (nm)	I_{rel} (unidades arbitrarias)											
			Concentraciones de 1 ($\times 10^{-5}$ mol.dm ⁻³)											
EtOH	280	347	2,4	4,8	9,6	23,9	47,8	62,2	239,0	478,0	957,0	4780,0		
		361	144	148	173	94	33	10	4	3				
	310	344	70	76	93	80	45	22	3	2	1			
		360	63	69	87	75	43	15	2	1				
	370	416	---			13	17	21	31	38	47	70		
CH ₂ Cl ₂	280	470	---	---			17	23	42	42	50	82		
		341	123	150	135	46	16	10	7	6				
		355	125	156	143	48	18	11	8	7				
	310	340	96	94	116	83	51	17	6	2				
		353	90	91	115	78	47	20	7	3				
	370	404			4	4	23	24	25	26	37	50		
		420	---	---	8	6	14	26	18	20	36	50		

Tabla -5(a). Continuación.

Solvente	λ_{exc} (nm)	$\lambda_{max}(em)$ (nm)	2,4	4,8	9,6	23,9	47,8	62,2	239,0	478,0	957,0	4780,0
CHCl ₃	280	342	117	130	75	40	7	1	---	---	---	---
		355	130	145	89	50	12	5	1			
	310	342	80	95	87	80	47	13	3			
		353	83	105	94	90	52	18	5			
CCl ₄ (a)	370	404				7	13	22	52	103	182	385
		426				6	12	15	42	83	147	315
	370	405					2	3	4	7	13	28
		428	---	---	---	---	2	3	4	7	14	27

(a) Excitando a $\lambda_{exc} = 280$ nm y $\lambda_{exc} = 310$ nm, no se detecta emisión fluorescente en todo el rango de concentraciones estudiado.

Tabla -5(b). Espectros electrónicos de excitación fluorescente del N-acetil carbazol en distintos solventes orgánicos.

Solvente	$\lambda_{\text{max}}(\text{em})$ (nm)	$\lambda_{\text{max}}(\text{exc})$ (nm)	I_{rel} (unidades arbitrarias)											
			Concentraciones de 1 ($\times 10^{-5}$ mol.dm ⁻³)											
EtOH	350	236	2,4	4,8	6,2	9,6	23,9	38,3	47,8	62,2	239,0	478,0	957,0	4780,0
		255	24	24	23	21	9	4	3	4	1			
		291	26	30	29	38	33	27	21	22	2			
		321	8	11	17	20	35	54	65	67	88	134	163	---
	420	335	7	9	12	17	32	50	62	63	89	148	191	230
		236	4	4	3	3	2	1						
		291	4	4	4	4	3	2	2		---	---	---	
CH ₂ Cl ₂	350	335	2	3	2	3	5	6	8	9	13	16	18	23
		374	---						---		2	2	5	8
		234	35	36	35	32	22	12	7	4				
		251	21	22	20	18	7	5	1					
	290	290	23	25	27	30	27	23	17	7				
		320	6	7	13	18	35	50	65	67	83	120	160	
		333	6	6	11	13	30	49	60	62	89	143	187	227

Tabla -5(b). Continuación.

Solvente	$\lambda_{\text{max}}(\text{em})$ (nm)	$\lambda_{\text{max}}(\text{exc})$ (nm)	2,4	4,8	6,2	9,6	23,9	38,3	47,8	62,2	239,0	478,0	957,0	4780,0
CH ₂ Cl ₂	420	290	2	1	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
		333	---		2	2	3	5	7	10	12	14	14	17
		370	---									2	4	4
CHCl ₃	350	294	---	27			4		1	2	0,5			
		308	---	15			18		7	2	0,2			
		322	---	17			9		7	57	53	23	4	
		333	---	16			35		46	65	60	50	36	7
	420	324	---	1			37		52	2	1	0,3		
		333	---	2			2		2	4	6	7	6	
CCl ₄		355	---	0,5			2,5		3	5	9	17	30	40
		376	---	0,5			2		3	5	9	19	40	62
		383	---				1,5		2,3	3	5	11	26	44
	406	360	---									0,2	0,3	0,5
		380	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0,3	0,5	1

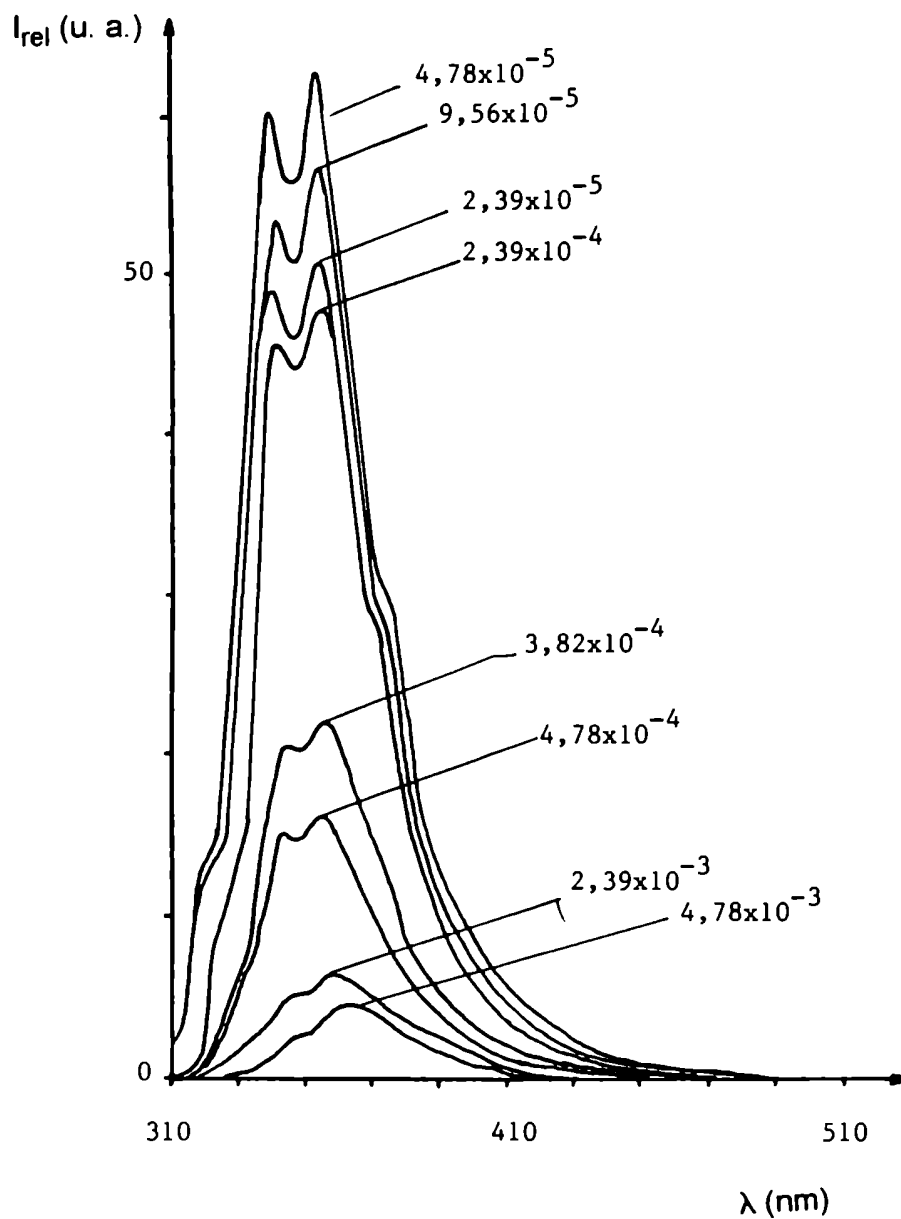


Figura -11(a). Variación de los espectros electrónicos de emisión fluorescente de 1 con la concentración (solvente: EtOH; λ_{exc} : 280 nm; temperatura: 298 K; Concentraciones expresadas en mol. dm^{-3}).

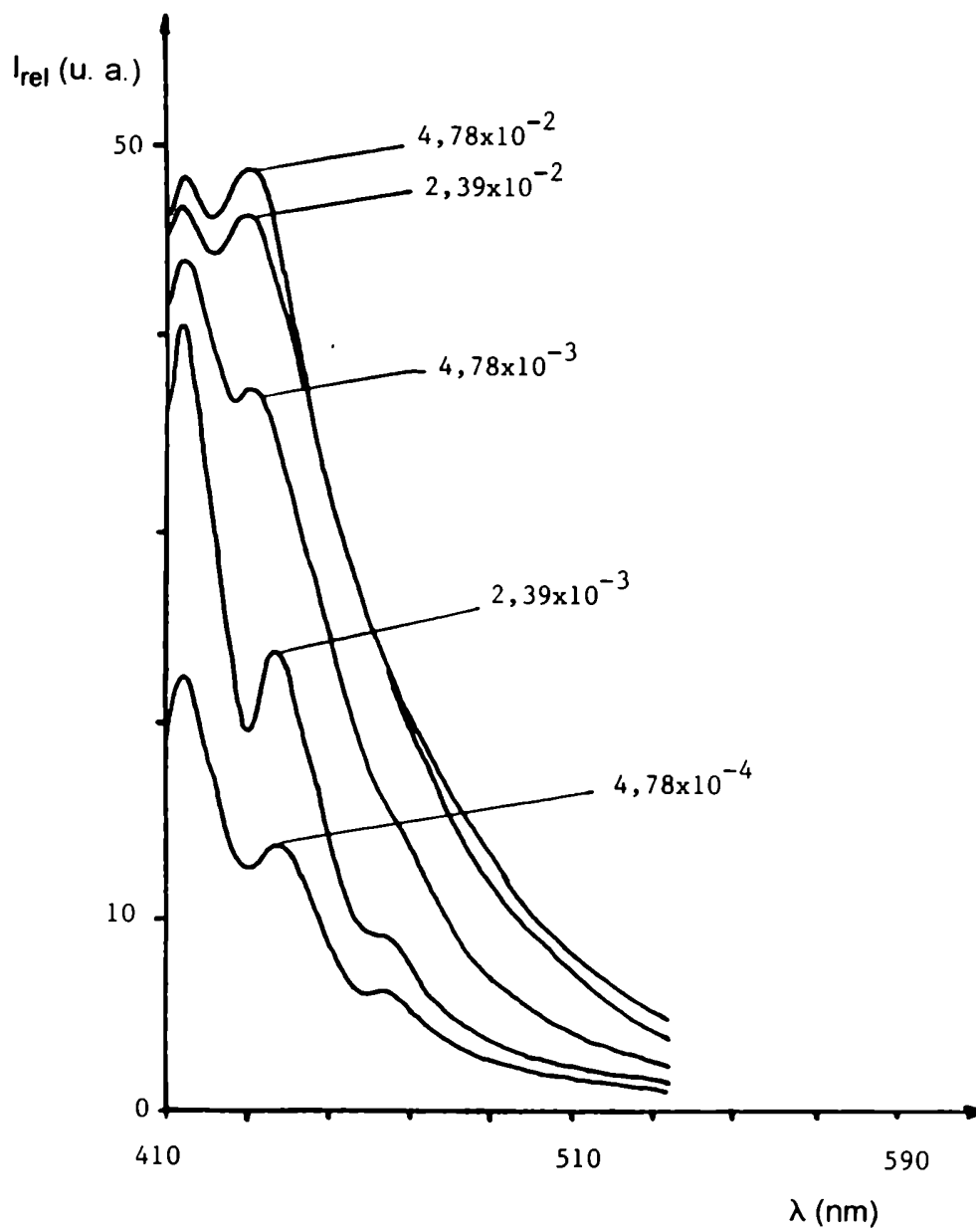


Figura -11(b). Variación de los espectros electrónicos de emisión fluorescente de 1 con la concentración (solvente: EtOH; λ_{exc} : 370 nm; temperatura: 298 K; Concentraciones expresadas en mol. dm^{-3}).

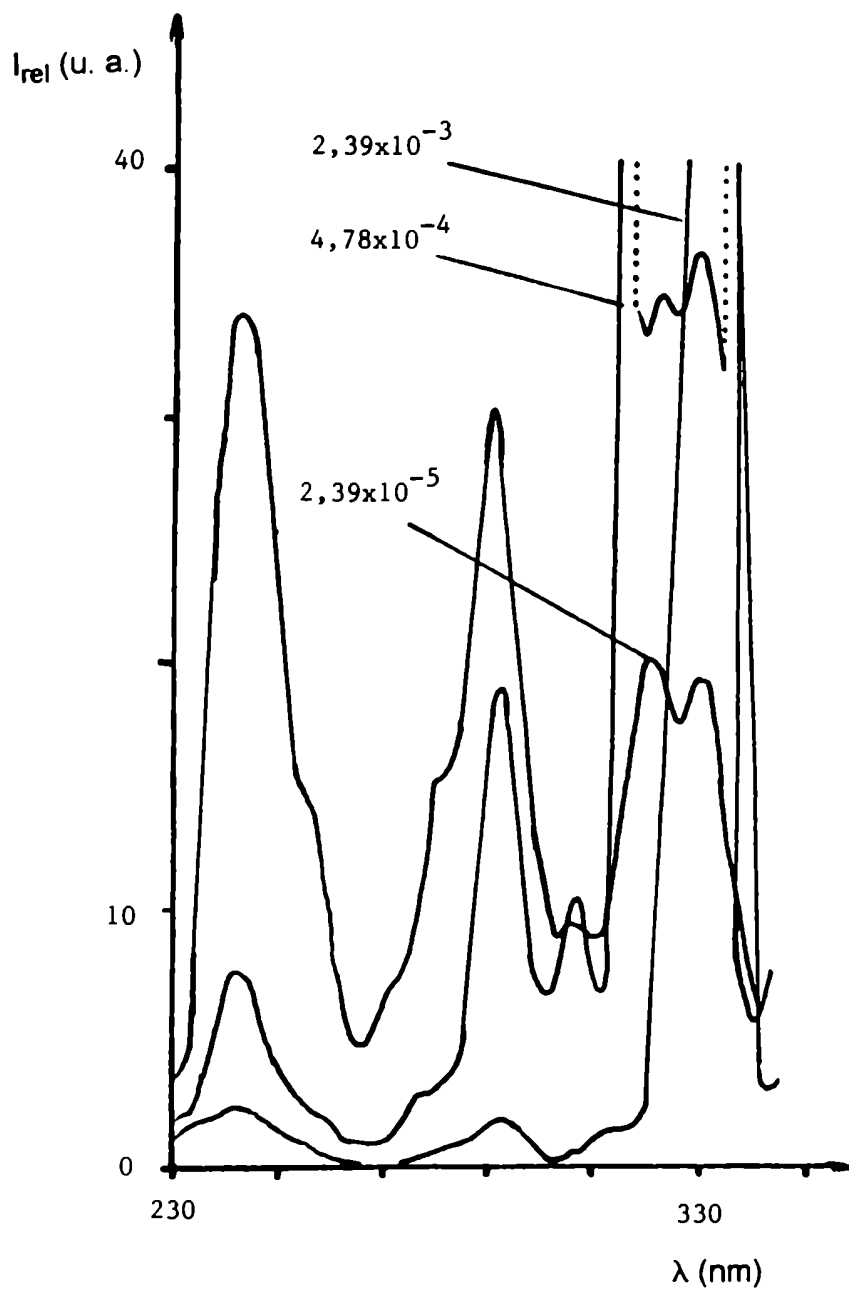


Figura -11(c). Variación de los espectros electrónicos de excitación fluorescente de **1** con la concentración (solvente: EtOH; $\lambda_{max}(em)$: 350 nm; temperatura: 298 K; Concentraciones expresadas en mol.dm⁻³).

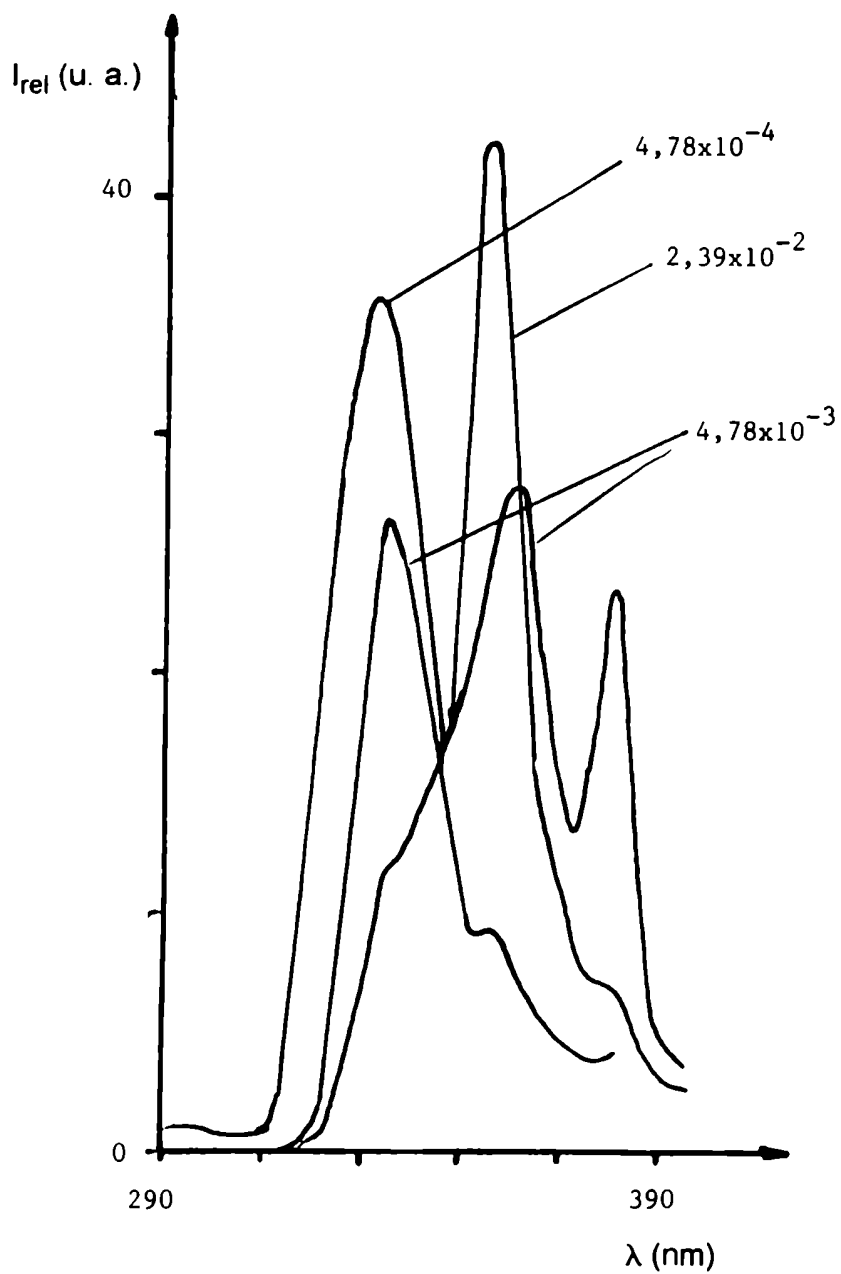


Figura -11(d). Variación de los espectros electrónicos de excitación fluorescente de 1 con la concentración (solvente: EtOH; $\lambda_{\text{max}}(\text{em})$: 420 nm; temperatura: 298 K; Concentraciones expresadas en mol. dm^{-3}).

aumento de la concentración de **1** y que a su vez, aparece una nueva señal a $\lambda_{\text{max}} = 332 \text{ nm}$ cuya intensidad relativa aumenta con el aumento de la concentración de **1**. Cuando se selecciona $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 420 \text{ nm}$, se observa una señal a $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$ en los espectros de excitación fluorescentes cuando la concentración de **1** es igual o mayor que $2,39 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ (500 ppm) aumentando la intensidad relativa de la misma al aumentar la concentración de **1** (ver Figura -11(d)). De estos resultados se concluye nuevamente que las señales comprendidas entre 290 y 345 nm disminuirían por el fenómeno óptico denominado "filtro interno", mientras que aquéllas comprendidas entre $\lambda = 345$ y 390 nm corresponderían a una nueva especie emisora presente en baja concentración en el medio estudiado, diferente de la forma **1** monomérica.

Finalmente, siguiendo también con el uso de la metodología con arreglo óptico de 90° fue estudiada la dependencia de los espectros electrónicos de emisión y excitación fluorescentes del N-benzoil carbazol con la concentración del mismo, en solventes de diferente polaridad (CCl_4 , CHCl_3 , CH_2CH_2 y EtOH). Los resultados obtenidos para dichos sistemas se presentan en las Tablas -6(a) y -6(b).

Del análisis de los datos correspondientes a **2**, presentados en la Tabla -6(a) y -6(b), se concluye que las intensidades relativas de los espectros electrónicos de emisión y excitación fluorescentes disminuyen con el aumento de la concentración de éste en todos los solventes empleados. En la Figura -12(a), -12(b), -12(c) y -12(d) (ver página 65 y subsiguientes) se presentan los espectros electrónicos de emisión y excitación fluorescentes de **2** en EtOH.

Del análisis de los espectros de emisión de **2** a distintas concentraciones se deduce que cuando se selecciona una $\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ nm}$, éstos presentan un comportamiento similar a los del carbazol y N-acetil carbazol (Figura -12(a)). En este caso no se observa la aparición de un punto isobéptico, pero sí se observa un

Tabla -6(a). Espectros electrónicos de emisión fluorescente del N-benzoil carbazol en diferentes solventes orgánicos.

Solvente	λ_{exc} (nm)	$\lambda_{max}(em)$ (nm)	I_{rel} (unidades arbitrarias)									
			Concentraciones de 2 ($\times 10^{-5}$ mol.dm ⁻³).									
EtOH	280	347	1,9	3,7	7,4	18,5	29,5	36,9	185,0	369,0	1850,0	3690,0
			22	13	14	6	---	---	---	---	---	---
	310	362	23	15	15	6	2	1				
		345	15	11	11	7	2	2				
		360	10	8	8	8	3	2				
CH ₂ Cl ₂	370	431	65	5	10	5	2	2				
		416	8	8	12	13	12	14	6	6	3	1
		453							4	5	4	3
	280	343	57	40	12	1						
		355	67	52	20	5	2	1				
		525	185	215	170	44	27	19	4	3	2	1
	310	354	35	30	15	5	3	1				
		525	135	185	175	133	100	70	20	13	9	6
	370	525	2	5	10	20	25	32	24	23	22	22

Tabla -6(a). Continuación.

Solvente	λ_{exc} (nm)	$\lambda_{max}(em)$ (nm)	1,9	3,7	7,4	18,5	29,5	36,9	185,0	369,0	1850,0	3690,0
CHCl ₃	280	360	4	3	2	1	---	---	---	---	---	---
		520	34	32	19	10	4	2		---	---	
	310	360	3	2	2	1	1				---	
		520	26	32	33	28	17	6		---	---	
	370	520		---	---	---	7	11	27	37	15	
CCl ₄	280	475	110	120	40	30	10	7	6	5	4	
	310	475	95	105	100	90	50	10	7	6	55	
	370	475	5	7	10	15	25	75	102	140	66	----

Tabla -6(b). Espectros electrónicos de excitación fluorescente del N-benzoil carbazol en diferentes solventes orgánicos.

Solvente	$\lambda_{\text{max}}(\text{em})$ (nm)	$\lambda_{\text{max}}(\text{exc})$ (nm)	I_{rel} (unidades arbitrarias)									
			Concentraciones de 2 ($\times 10^{-5}$ mol.dm ⁻³)									
EtOH	360	237	3,69	7,38	18,45	29,52	36,90	185,0	369,0	1.150,0	3690,0	
			35	29	---	---	---	---	---	---	---	
			37	37	28	10	6					
			30	28	26	9	3					
CH ₂ Cl ₂	530	254	13	7	2							
CH ₂ Cl ₂	530	290	45	41	27	19	14					
			49	40	28	20	14					
			38	42	40	38	38					
			---	---	---	---	---	46	46	46	47	

Tabla -6(b). Continuación.

Solvente	$\lambda_{\text{max}}(\text{em})$ (nm)	$\lambda_{\text{max}}(\text{exc})$ (nm)	3,7	7,4	18,5	29,5	36,9	185,0	369,0	1850,0	3690,0
CHCl ₃	530	297	25	31	32	28	17	6	---	---	---
		307	25	32	34	28	16	6	---	---	---
		314	26	33	36	37	30	20	---	---	---
		340	7	15	25	29	36	38	---	---	---
		351	---	---	---	---	---	---	35	---	---
CCl ₄	475	370	---	---	---	---	---	---	---	34	42
		290	115	120	40	30	13	---	---	---	---
		306	98	120	100	88	50	---	---	---	---
		320	100	121	100	90	50	---	---	---	---
		330	---	---	128	128	140	---	---	---	---
		370	---	---	---	---	---	120	140	147	155

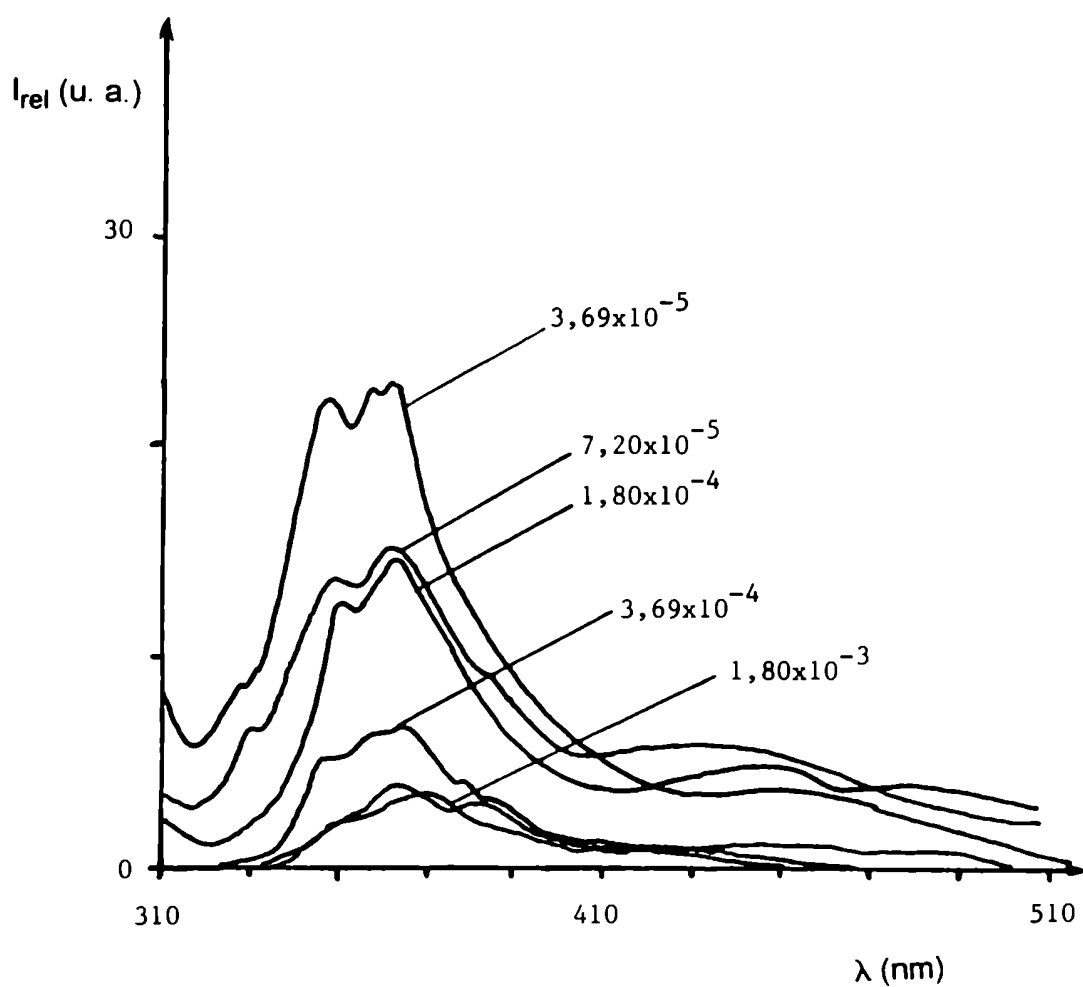


Figura -12(a). Variación de los espectros electrónicos de emisión fluorescente de 2 con la concentración (solvente: EtOH; λ_{exc} : 280 nm; temperatura: 298 K; Concentraciones expresadas en mol. dm^{-3}).

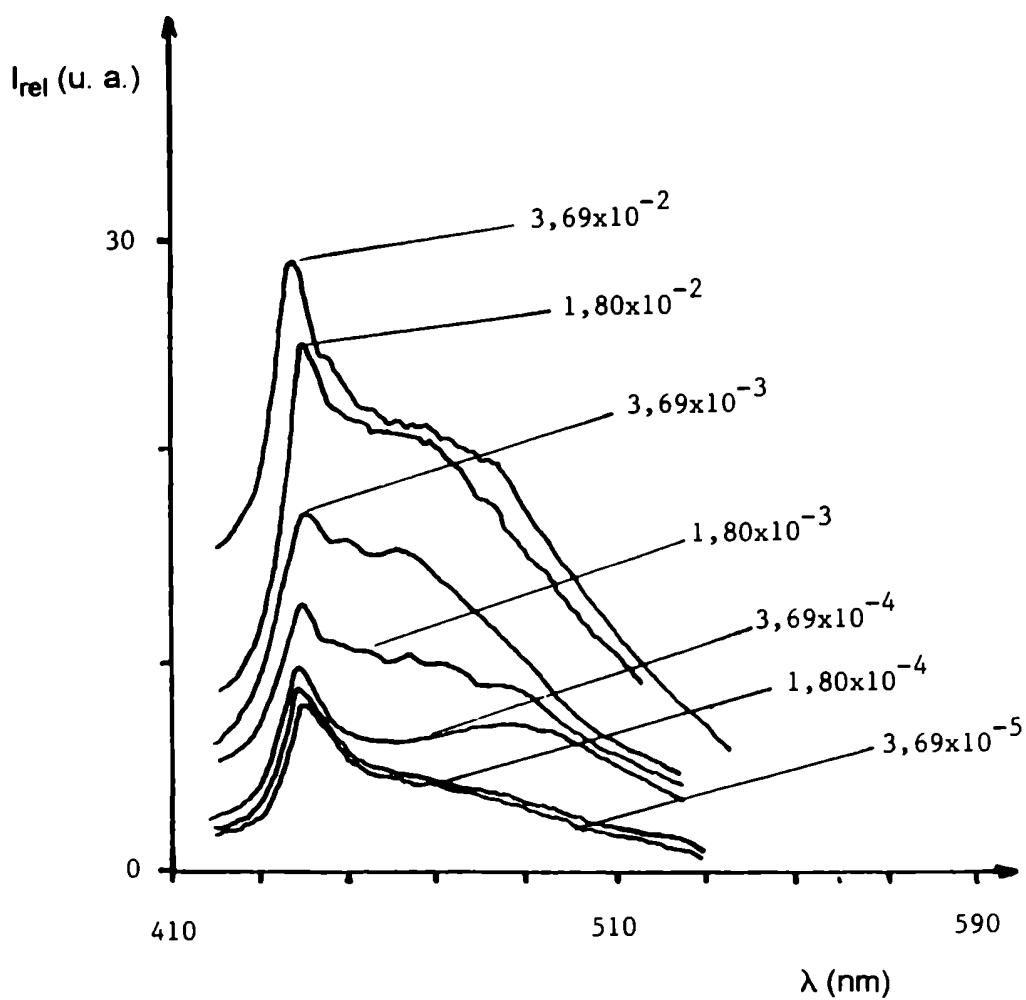


Figura -12(b). Variación de los espectros electrónicos de emisión fluorescente de **2** con la concentración (solvente: EtOH; λ_{exc} : 370 nm; temperatura: 298 K; Concentraciones expresadas en mol.dm⁻³).

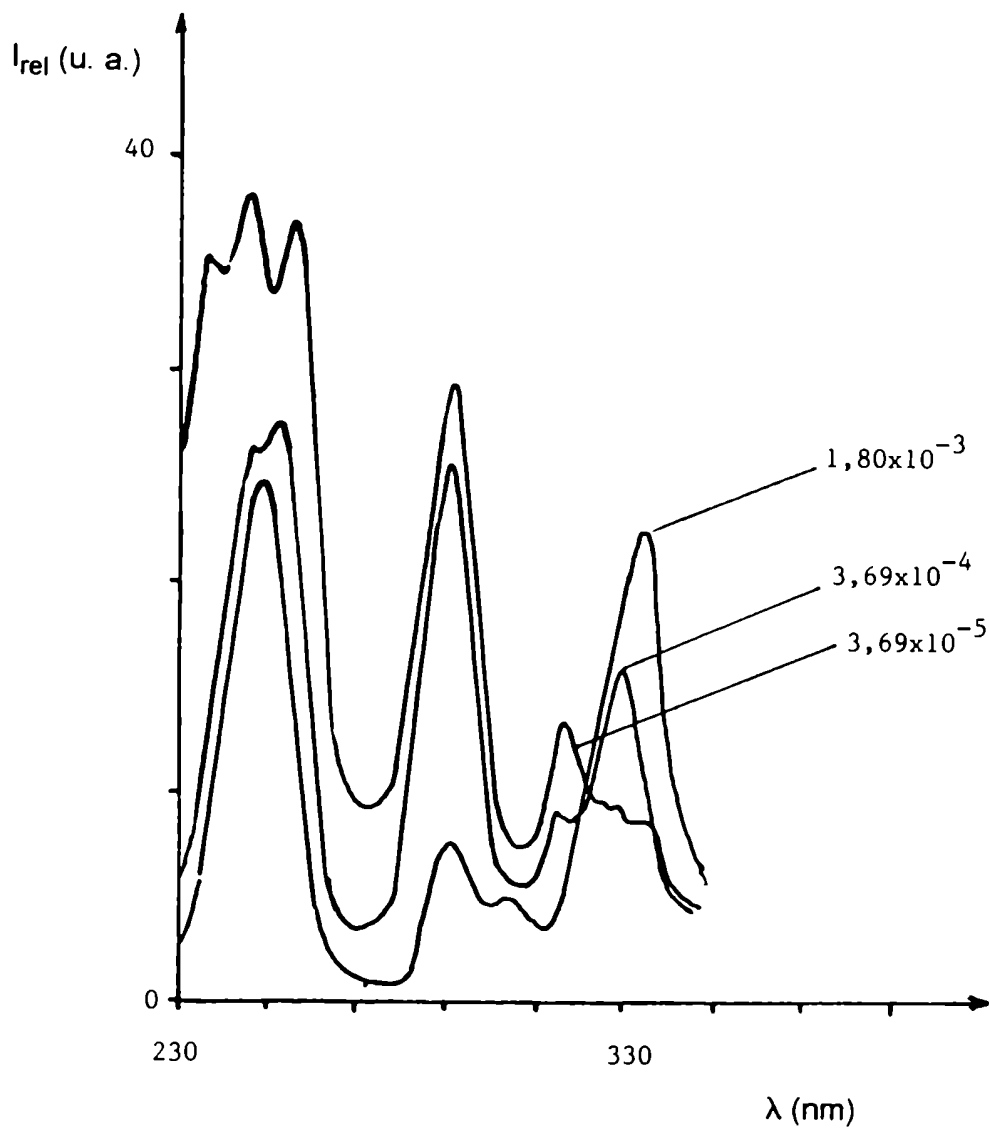


Figura -12(c). Variación de los espectros electrónicos de excitación fluorescente de **2** con la concentración (solvente: EtOH; $\lambda_{\text{max}}(\text{em})$: 360 nm; temperatura: 298 K; Concentraciones expresadas en mol. dm^{-3}).

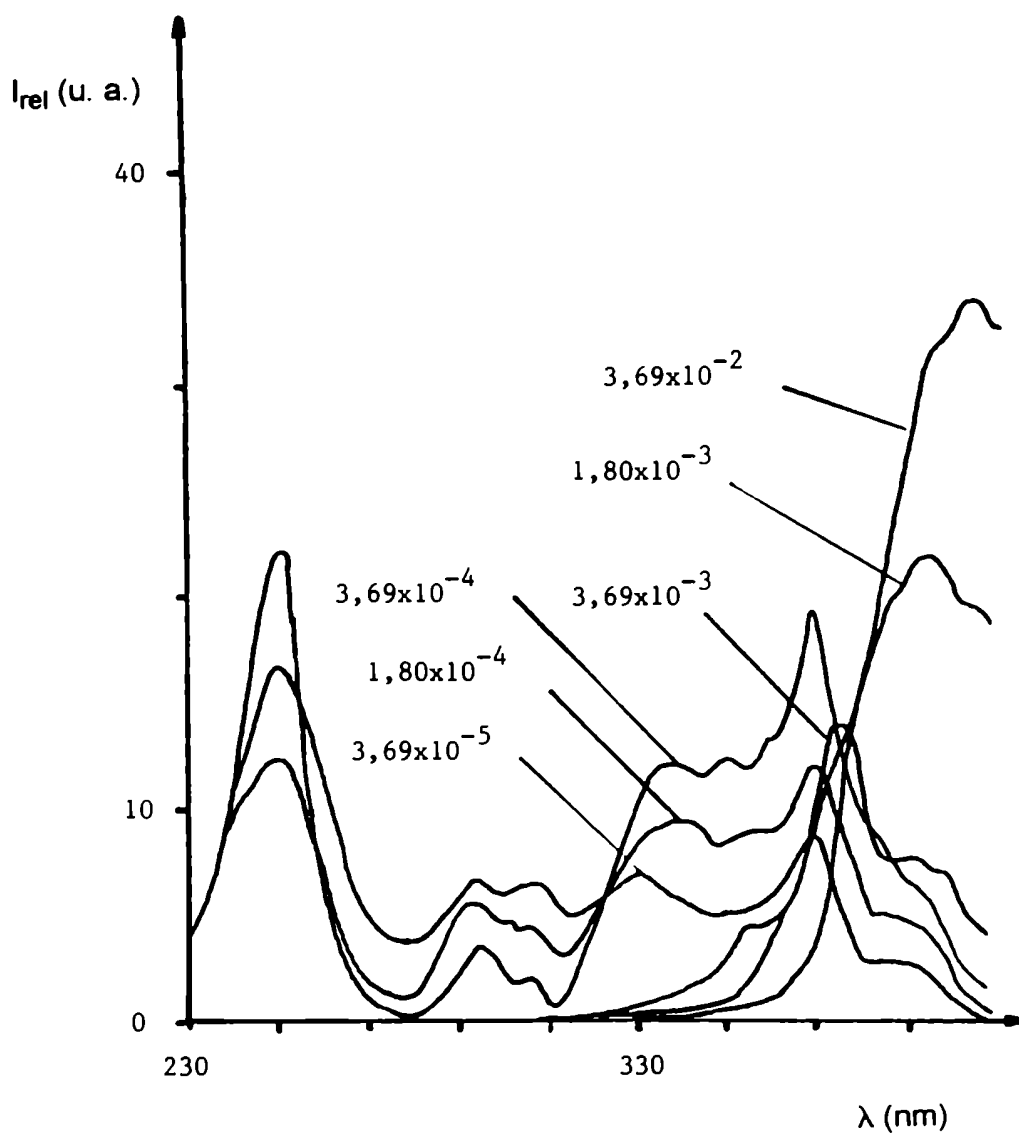


Figura -12(d). Variación de los espectros electrónicos de excitación fluorescente de **2** con la concentración (solvente: EtOH; $\lambda_{\text{max}}(\text{em})$: 416 nm; temperatura: 298 K; Concentraciones expresadas en mol. dm^{-3}).

ensanchamiento de la señal de emisión fluorescente, acompañado por un ligero corrimiento hacia el rojo de la longitud de onda de máxima emisión fluorescente, cuando la concentración de **2** es igual o mayor que $3,69 \times 10^{-4}$ (100 ppm). Cuando las soluciones se excitan con $\lambda = 370$ nm, se observa una nueva banda de emisión fluorescente a $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 420$ nm, cuya intensidad aumenta con el aumento de la concentración de **2** (ver Figura -12(b)). Estas evidencias experimentales nos permiten nuevamente concluir que una nueva especie emisora, diferente a la forma **2** monomérica, se formaría a altas concentraciones de **2** cuya estructura correspondería a un excímero.

A partir de los espectros electrónicos de excitación fluorescente de **2** que se presentan en la Figura -12(c) se concluye que a $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 360$ nm las intensidades relativas a las longitudes de onda correspondientes a máximos de excitación comprendidas entre 230 y 322 nm disminuyen con el aumento de la concentración de **2** y que a su vez aparece una nueva señal a $\lambda = 355$ nm cuya intensidad relativa aumenta con el aumento de la concentración de **2**, visualizándose nuevamente un punto isosbético a $\lambda = 322$ nm. Cuando se selecciona $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 416$ nm (Figura -12(d)), se observan varias señales en la región comprendida entre 355 y 402 nm las que presentan el siguiente comportamiento: la banda comprendida entre 320 y 394 nm aumenta su intensidad cuando se varía la concentración de **2** entre $3,69 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³ y $3,69 \times 10^{-4}$ mol.dm⁻³ y luego, la intensidad relativa de la misma disminuye rápidamente cuando la concentración de **2** es igual o mayor que $1,85 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³, mientras que la señal a $\lambda = 402$ nm aumenta su intensidad cuando la concentración de **2** es igual o mayor que $1,85 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³ (ver Figura -12(d)).

De estos resultados experimentales se concluye nuevamente que las señales entre 230 y 394 nm disminuirían en parte su intensidad por el fenómeno físico denominado "filtro interno", mientras que la señal observada entre $\lambda = 395$ y 412 nm se debería a una nueva especie emisora diferente a la forma **2** monomérica, a la que

le correspondería una estructura del tipo dimérico $(2)_2$ la que se preformaría a partir de **2** en el estado electrónico fundamental el que estaría formando parte de estructuras de tipo CTC (o EDA) o agregados. Cuando fue estudiada la dependencia con la concentración de los espectros electrónicos de excitación y emisión fluorescentes del N-benzoil carbazol, empleando la metodología de luminiscencia a 90° , en solventes halogenados tales como CCl_4 , CHCl_3 y CH_2Cl_2 , se observó un comportamiento espectroscópico diferente respecto al descrito para las soluciones de carbazol y N-acetil carbazol en los mismos solventes. En las Figuras -13(a) y -13(b) se presentan los espectros electrónicos de emisión y de excitación fluorescente del N-benzoil carbazol en CH_2Cl_2 .

Al analizar los espectros de emisión fluorescentes de **2** de la Figura -13(a) se observa que cuando se usa una $\lambda_{\text{exc}} = 310$ nm aparecen dos señales con máximos a $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 355$ y 525 nm, cuyas intensidades disminuyen con el aumento de la concentración de **2**. La señal a $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 355$ nm, con una débil resolución espectroscópica, corresponde a la emisión fluorescente del N-benzoil carbazol en su forma monomérica, mientras que la nueva señal a $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 525$ nm, banda ancha sin resolución espectroscópica, correspondería a la emisión fluorescente de una nueva especie emisora diferente a la forma **2** monomérica y también diferente a la especie emisora descrita como "excímero", cuyo espectro electrónico de emisión fluorescente (registrado en EtOH) se muestra en la Figura -12(a). Cuando la solución de **2** en CH_2Cl_2 se excita con $\lambda_{\text{exc}} = 370$ nm solamente se observa la nueva banda de emisión fluorescente con $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 525$ nm cuya intensidad relativa también disminuye con el aumento de la concentración de **2**.

Al analizar los espectros electrónicos de excitación fluorescente de **2** (ver Figura -13(b) y Tabla -6(b)) se observa que cuando se usa $\lambda_{\text{max}}(\text{exc}) = 355$ y 525 nm presentan un comportamiento similar respecto a los descriptos para los espectros

electrónicos de excitación fluorescente de las soluciones etanólicas de **2** (ver Figura -12(c) y -12(d)).

El análisis conjunto de los espectros electrónicos de excitación y emisión fluorescente de **2** en CH_2Cl_2 nos permite concluir que la disminución simultánea de las intensidades relativas de emisión fluorescente del monómero y del excíplete con el aumento de la concentración de **2** se debería a la formación de estructuras de tipo CTC o agregados en el estado electrónico fundamental, las que fueron caracterizadas por la aparición de una nueva banda ($\lambda_{\text{max}}(\text{exc}) = 370 \text{ nm}$) cuando se registraron los espectros electrónicos de excitación fluorescente de **2** en CH_2Cl_2 (ver Figura -13(b)).

La formación de dichos agregados sería importante cuando la concentración de **2** es igual o mayor que $1,85 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$, siendo éste un proceso que competiría significativamente con la formación del excíplete ya que la intensidad relativa de emisión fluorescente de dicho excíplete disminuye ligeramente cuando la concentración de **2** alcanza valores iguales o mayores que $1,85 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$.

Siguiendo con el uso de la metodología de luminiscencia a 90° también fue estudiada la dependencia de los espectros electrónicos de emisión fluorescentes del N-benzoil carbazol con su concentración en solución clorofórmica, mostrándose los datos obtenidos en la Tabla -6 (a).

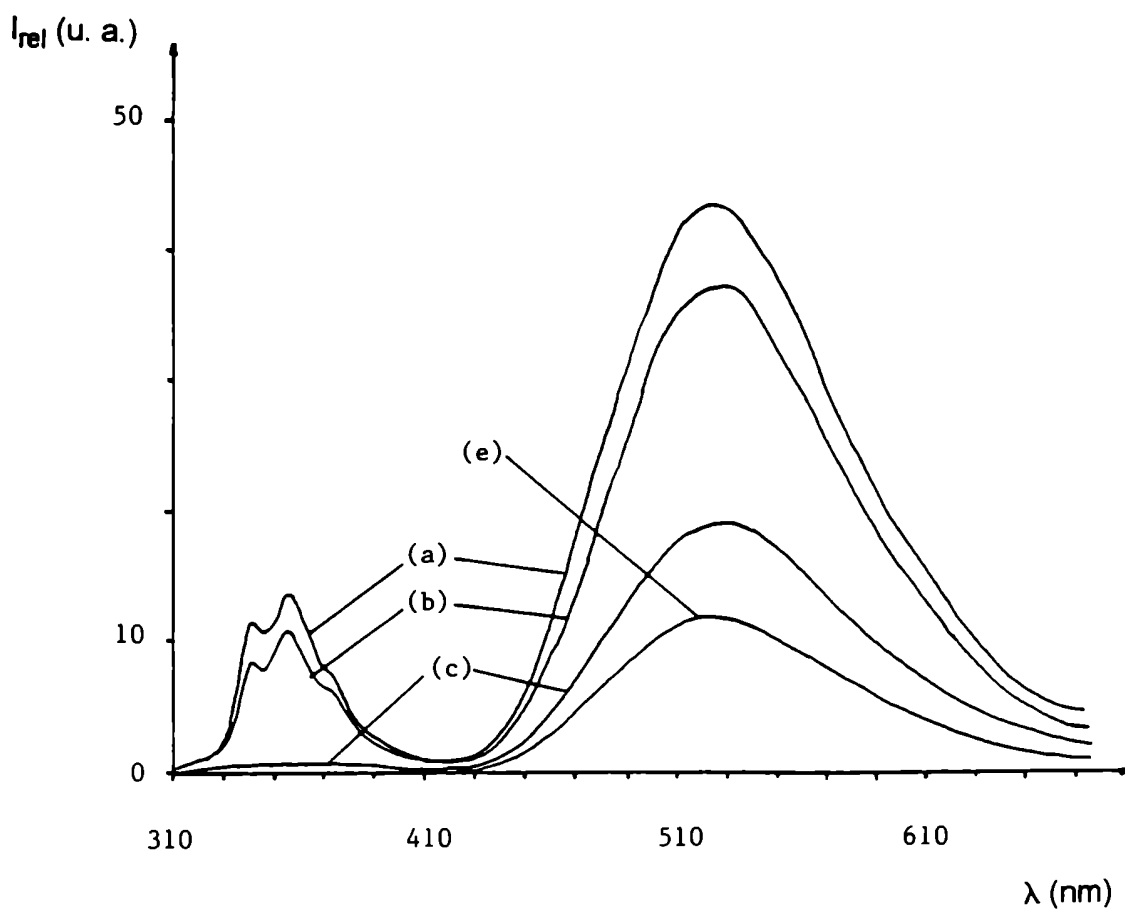


Figura -13(a). Variación de los espectros electrónicos de emisión fluorescente de **2** con la concentración: (a) $1,80 \times 10^{-5}$; (b) $3,69 \times 10^{-5}$; (c) $3,69 \times 10^{-3}$ y (e) $3,69 \times 10^{-2}$ mol.dm⁻³. (solvente: CH₂Cl₂; λ_{exc} : 310 nm; temperatura 298 K).

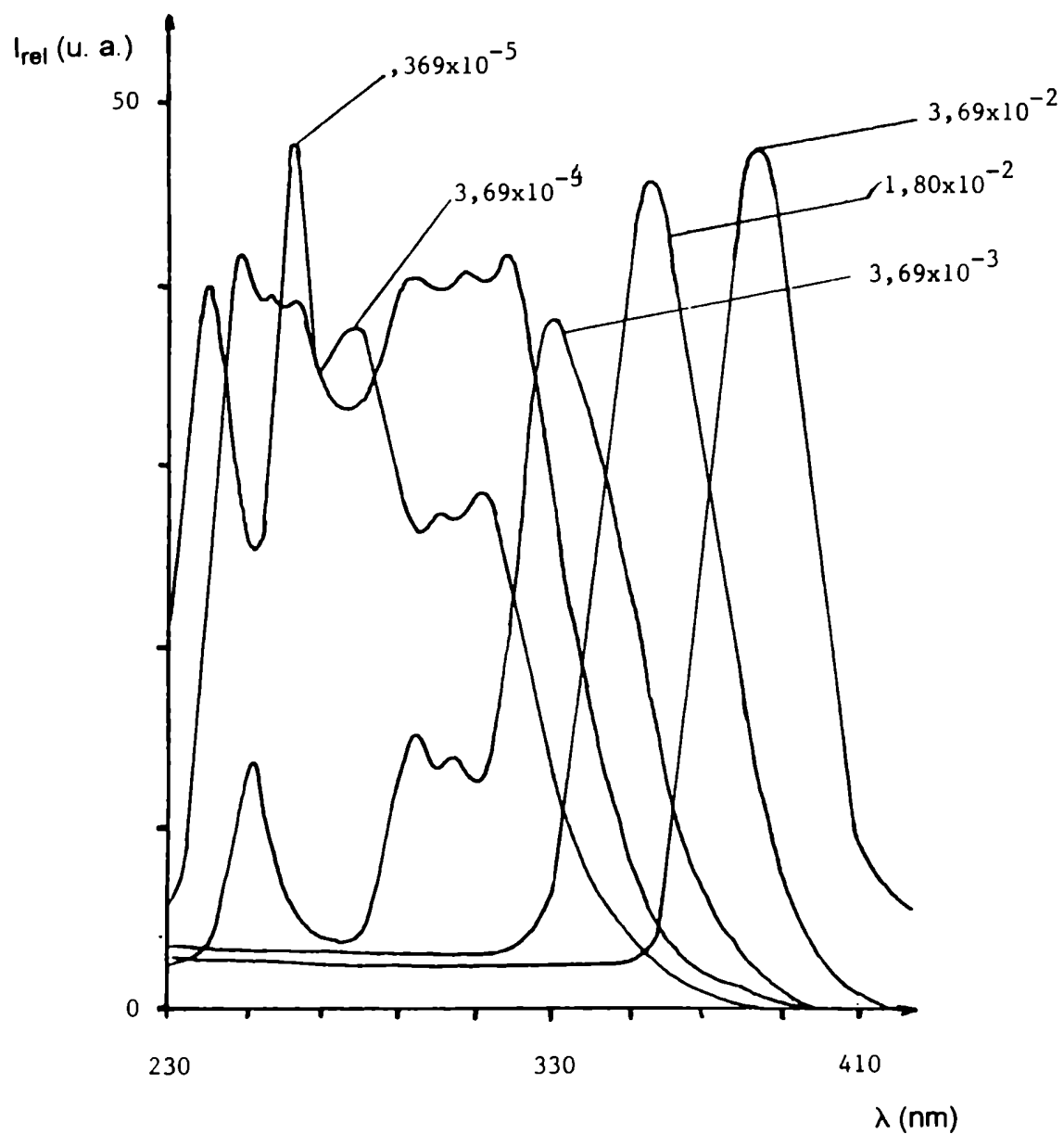


Figura -13(b). Variación de los espectros electrónicos de excitación fluorescentes de **2** con la concentración (solvente: CH_2Cl_2 ; $\lambda_{\text{max}}(\text{em})$: 525 nm; temperatura: 298 K; Concentraciones expresadas en $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$).

Del análisis de dichos resultados experimentales se concluye que cuando se usa $\lambda_{exc} = 310$ nm aparecen dos bandas fluorescentes bien definidas a $\lambda_{max}(em) = 360$ y 520 nm, cuyas intensidades disminuyen con el aumento de la concentración de **2**. Nuevamente la señal a $\lambda_{max}(em) = 360$ nm corresponde a la emisión fluorescente del N-benzoíl carbazol en su forma monomérica, mientras que la nueva señal a $\lambda_{max}(em) = 520$ nm, correspondería a una nueva especie emisora del tipo de la observada en CH_2Cl_2 (ver Figura -13(a)) y diferente al excímero, cuya emisión se muestra en la Figura -12(b).

Además, cuando al sistema se lo excita con $\lambda = 370$ nm, se vuelve a observar la nueva banda de emisión fluorescente ($\lambda_{max}(em) = 520$ nm) cuya intensidad relativa de emisión fluorescente disminuye con el aumento de la concentración de **2**.

Al analizar la variación de los espectros electrónicos de excitación fluorescente con la concentración de **2** (sovente: $CHCl_3$; $\lambda_{max}(em)$: 530 nm, ver Tabla -6(b)) se observa un comportamiento similar al observado cuando se empleó CH_2Cl_2 como solvente (ver Tabla -6(b)), apareciendo una nueva banda comprendida entre 350 y 390 nm cuya intensidad relativa aumenta con el aumento de la concentración de **2**.

El análisis conjunto de los espectros electrónicos de emisión y excitación fluorescente nos indica una vez más que la ligera disminución de la intensidad relativa de emisión fluorescente del excíplete ($\lambda_{max}(em) = 530$ nm) con el aumento de la concentración se debería a que en $CHCl_3$ el N-benzoíl carbazol formaría CTC o agregados en el estado electrónico fundamental cuando la concentración de éste es igual o mayor que $3,69 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³. Dicho agregado quedaría caracterizado a través del espectro electrónico de excitación fluorescente por la aparición de la nueva banda centrada a $\lambda_{max}(exc) = 370$ nm.

Finalmente, también fue estudiada la dependencia con la concentración de los espectros electrónicos de emisión y de excitación fluorescente de **2** en CCl_4 , (metodología de luminiscencia a 90°). En las Figuras -14(a) y (b) se presentan los

espectros de emisión y de excitación fluorescente de **2** en CCl_4 (ver páginas 76 y 77).

Del análisis de los mismos (Figura -14(a)) surge que cuando se excita la solución de **2** con $\lambda_{\text{exc}} = 310$ nm sólo se observa una nueva banda sin resolución espectroscópica, centrada a $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 475$ nm, cuya intensidad disminuye con el aumento de la concentración de **2**. Cabe destacar que en este caso no se observa la señal a $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 359$ nm correspondiente a la forma **2** monomérica. Como en los casos anteriores, la nueva banda de emisión fluorescente ($\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 475$ nm) correspondería a una nueva especie emisora diferente a la forma **2** monomérica y diferente al excímero cuyo espectro electrónico de emisión fluorescente se muestra en la Figura -12(a). Así mismo, cuando las soluciones de **2** se excitan con $\lambda_{\text{exc}} = 370$ nm, en el espectro de emisión fluorescente se observa una única banda ancha con $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 475$ nm cuya intensidad relativa de emisión fluorescente disminuye con el aumento de concentración de **2**.

Al analizar la variación de los espectros electrónicos de excitación fluorescente con la concentración de **2** ($\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 475$ nm) se observa nuevamente la aparición de una nueva banda centrada a $\lambda_{\text{max}}(\text{exc}) = 370$ nm cuya intensidad relativa aumenta con el aumento de la concentración de **2**. Teniendo en cuenta que la intensidad relativa de emisión fluorescente de la banda asignada al excípite ($\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 475$ nm) disminuye ligeramente cuando la concentración de **2** es igual o mayor que $3,69 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ y que en ese rango de concentraciones aparece en el espectro electrónico de excitación fluorescente la banda centrada a $\lambda_{\text{max}}(\text{exc}) = 370$ nm, una vez más, se concluye que en CCl_4 el N-benzoil carbazol formaría un CTC (o agregado) el que sería responsable de la disminución de la intensidad relativa de emisión fluorescente del excípite.

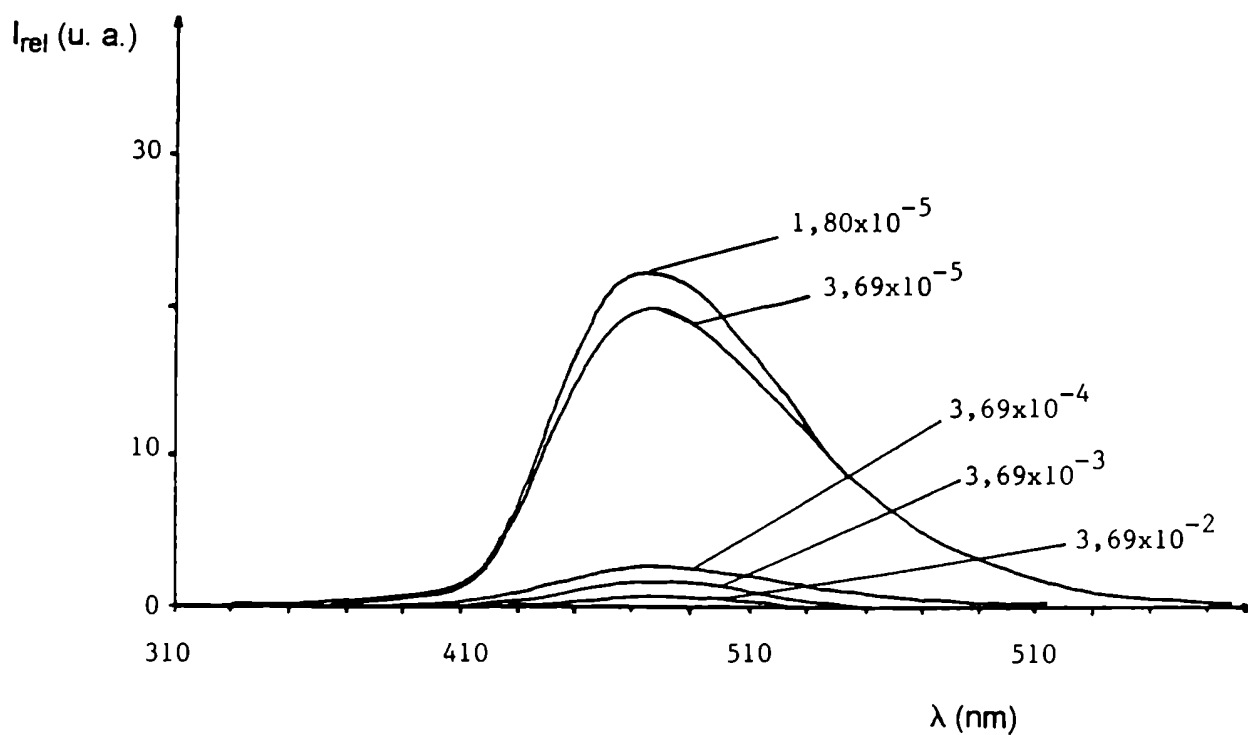


Figura -14(a). Variación de los espectros electrónicos de emisión fluorescente de 2 con la concentración (solvente: CCl_4 ; λ_{exc} : 310 nm; temperatura: 298 K; Concentraciones expresadas en mol. dm^{-3}).

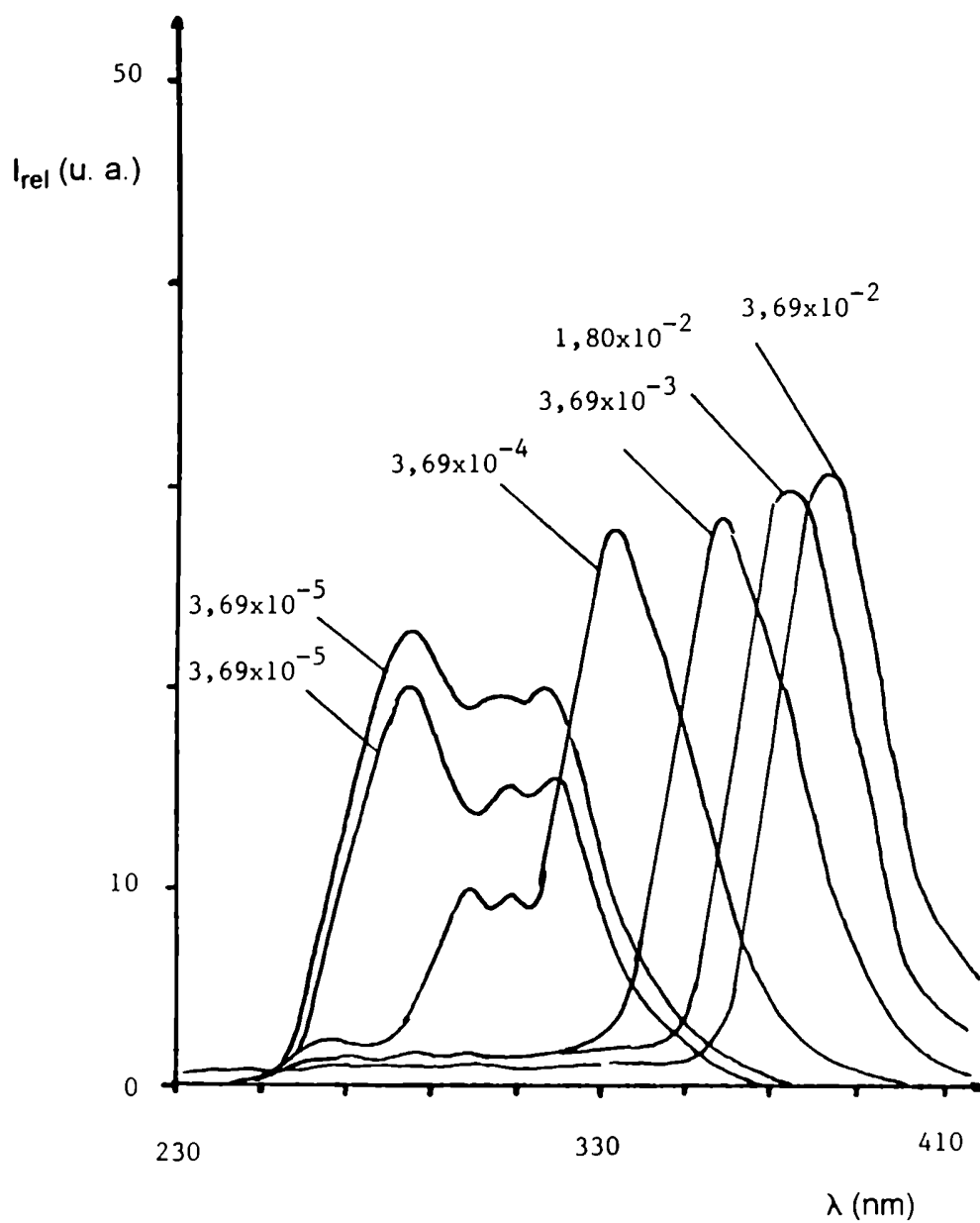
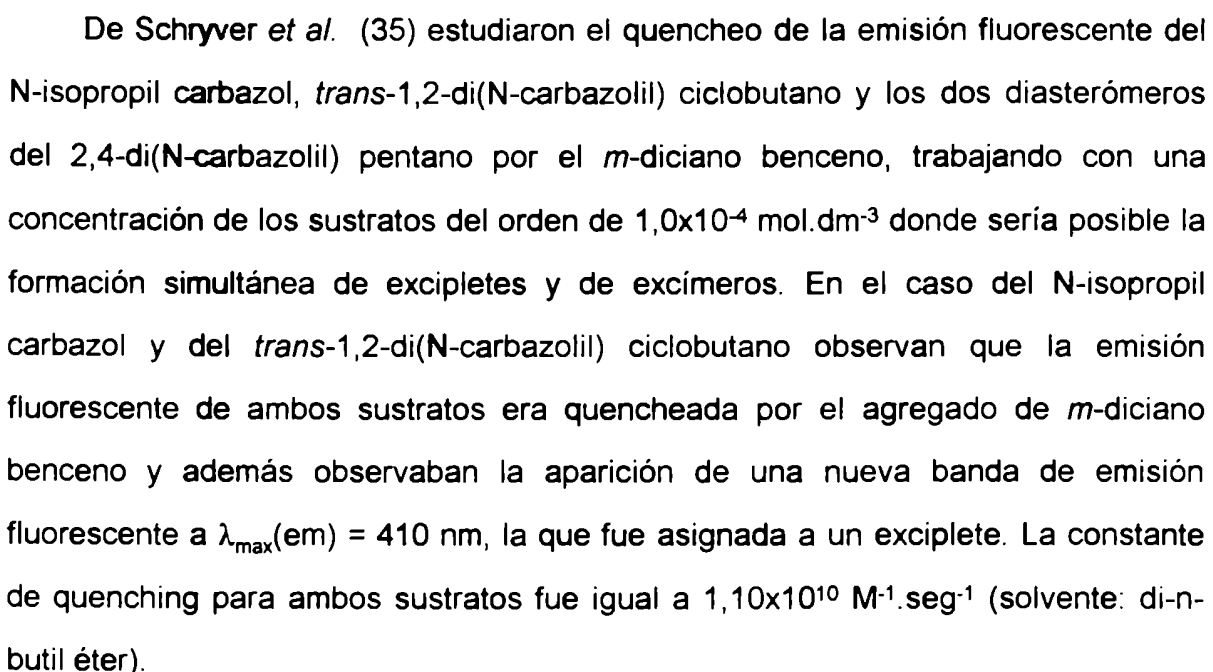


Figura -14(b). Variación de los espectros electrónicos de excitación fluorescente de 2 con la concentración (solvente: CCl₄; $\lambda_{max}(em)$: 475 nm; temperatura: 298 K; Concentraciones expresadas en mol.dm⁻³).

el que podría desactivarse por vía emisiva (fluorescencia) y no emisiva (liberación de calor al medio). Es conocida la capacidad de ciertos derivados del carbazol de formar "triplex" en solución existiendo varios estudios relacionados con los mismos.



Cuando estudiaron el quencheo de la emisión fluorescente de los diasterómeros del 2,4-di(N-carbazolil) pentano por el *m*-diciano benceno observaron en el espectro electrónico total de emisión fluorescente la formación de tres bandas de emisión bien definidas: la primera banda corresponde al monómero ($\lambda_{\text{max}}(\text{em})$: 360 nm), la segunda banda correspondería al excímero ($\lambda_{\text{max}}(\text{em})$: 420 nm) y la tercera banda fue asignada a la formación de un triplex ($\lambda_{\text{max}}(\text{em})$ entre 460 y 510 nm

dependiendo del sustrato empleado). El triplex propuesto es un complejo de tipo donor-aceptor cuya formación resultaría de la interacción del excímero previamente formado con el aceptor de electrones. La formación de dicho triplex depende fuertemente tanto de la capacidad reductora del excímero como de la capacidad oxidante del aceptor de electrones empleado. Por aplicación del método de Stern-Volmer al proceso de quenching de la emisión fluorescente del excímero por el *m*-diciano benceno se obtuvo un valor de la constante de quenching igual a $1,20 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}$.

Los resultados antes descriptos obtenidos por los autores empleando la técnica de emisión fluorescente estacionaria fueron confirmados empleando la misma técnica resuelta en el tiempo, informando adicionalmente que el excímero se formaría a los 4 nseg luego de ocurrida la excitación (λ_{exc} : 350 nm) y éste decaería rápidamente formándose simultáneamente el triplex a tiempos mayores que 100 nseg luego de ocurrida la excitación.

Paralelamente, M. Yamamoto *et al.* (36) estudiaron las propiedades espectroscópicas de emisión fluorescente de poli-(3,6-di-*ter*-butil-9-vinil carbazol) y sus compuestos modelos diméricos *meso* y *racémico*-2,4-bis(3,6-di-*ter*-butil-9-carbazolil) pentanos (BCzPe) y 1,3-bis-(3,6-di-*ter*-butil-9-carbazolil) propano (BCzPr) en presencia de tereftalato de dimetilo (aceptor de electrones) empleando las técnicas espectroscópicas de emisión fluorescente estacionaria y resuelta en el tiempo. Los resultados obtenidos por los autores mostraron que todos los sustratos empleados formaban un triplex del tipo DDA (D: donores de electrones y A: aceptor de electrones) presentando en todos los casos una conformación de solapamiento parcial de los cromóforos carbazólicos y además dicho solapamiento se veía debilitado por el efecto estérico producido por la presencia de grupos *ter*-butilo en la estructura carbazólica comparable a los resultados obtenidos por De Schryver (35). Por espectroscopia de emisión fluorescente resuelta en el tiempo los autores

determinaron los valores de los tiempos de vida media del monómero, excíplete y excímero, los que fueron iguales a 2 nseg, 6 nseg y 40 nseg, respectivamente. Asimismo, por la misma técnica determinaron que el proceso de quencheo del estado electrónico excitado del excímero por el tereftalato de dimetilo es del orden difusional ($1,0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}$) y además determinaron que las constantes de velocidad de formación de los triplex fueron iguales a *rac*-BCzPe ($2,5 \times 10^8 \text{ seg}^{-1}$; *meso*-BCzPe ($1,4 \times 10^8 \text{ seg}^{-1}$) y BCzPr ($9,2 \times 10^7 \text{ seg}^{-1}$).

Cuando repitieron el estudio del quencheo de la emisión fluorescente del 3,6-di-*ter*-butil-9-etil carbazol por el tereftalato de dimetilo empleando ambas técnicas espectroscópicas, los autores mostraron que en este caso sólo se formaba el excíplete (τ : 9,2 nseg; K_Q : $9,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}$) y no detectaron la formación del triplex en sus condiciones experimentales. Este resultado es consistente con aquéllos obtenidos por De Schryver *et al.* (86) al estudiar el quencheo del N-isopropil carbazol y el del *trans*-1,2-di(N-carbazolil) ciclobutano por el agregado de *m*-diciano benceno.

En nuestras condiciones experimentales y haciendo uso de la técnica que mide emisión fluorescente en estado estacionario se determinó que la emisión fluorescente de los excímeros obtenidos para las soluciones etanólicas del carbazol, del N-acetil y del N-benzoil carbazol en concentraciones mayores que $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ no eran significativamente quencheadas por el agregado de CCl_4 ya que las intensidades relativas de máxima emisión fluorescente de los excímeros no disminuyeron con el agregado de cantidades crecientes del mismo. Estos resultados nos permiten concluir que los excímeros (E) no son buenos donores de electrones frente al CCl_4 razón por la cual no tendría lugar la formación de un "triplex" de tipo: $[\text{E} \dots \text{CCl}_4]^* \longleftrightarrow [\text{E}^{\delta+} \dots \text{CCl}_4^{\delta-}]$. Además, estos resultados se explicarían teniendo en cuenta que los potenciales de oxidación de los excímeros son más positivos que los de los respectivos monómeros presentando en consecuencia una menor

capacidad donora de electrones. Los potenciales de oxidación de los excímeros fueron calculados empleando la ecuación desarrollada por Beens-Weller (37):

$$23,06.[E_{ox}(M) - E_{ox}(E)] = 2,84 \times 10^4.[1/\lambda_E - 1/\lambda_M] \quad [3]$$

donde λ_E y λ_M son las longitudes de onda de máxima emisión fluorescente del excímero y del monómero, respectivamente y $E_{ox}(M)$ y $E_{ox}(E)$ son los potenciales de oxidación del monómero y del excímero, respectivamente. Además, el término de la derecha de la ecuación [3] representa la energía de estabilización del excímero ($\Delta E(E)$). Los valores de $E_{ox}(M)$, $E_{ox}(E)$ y $\Delta E(E)$ para los excímeros de **1**, **2** y **3** se muestran en la siguiente tabla:

Sustrato	$E_{ox}(M)^{(a)}$ (volt vs ECS)	$E_{ox}(E)^{(b)}$ (volt vs ECS)	$\Delta E(E)^{(c)}$ (Kcal/mol)
N-Acetil carbazol	+ 1,60	+ 2,10	+ 11,49
N-Benzoil carbazol	+ 1,64	+ 2,12	+ 11,06
Carbazol	+ 1,16	+ 1,59	+ 9,84

(a) Valores obtenidos de la referencia (38). (b) y (c) Valores calculados a partir de la ecuación [3].

De acuerdo al modelo propuesto por Beens-Weller (37) los valores de $\Delta E(E)$ presentados en la tabla indicarían que los excímeros de **1**, **2** y **3** presentan una conformación espacial de total solapamiento de los cromóforos carbazólicos por comparación de los valores de la energía de estabilización de dichos excímeros con aquél valor obtenido por De Schryver *et al.* (35) para el excímero formado por el *meso*-2,4-di(N-carbazolil) pentano en di-n-butil éter cuyo valor fue igual a 12,2 Kcal / mol. En los casos en que se forman los excímeros que presentan una conformación espacial de parcial solapamiento de los cromóforos carbazólicos como el caso del

rac-2,4-di(N-carbazolil) pentano, el valor de la energía de estabilización calculada para dicho excímero resultó ser igual a 3,24 Kcal/mol (36).

A partir del estudio espectroscópico realizado para los compuestos **1**, **2**, y **3** en EtOH y en solventes halogenados (CH_2Cl_2 , CHCl_3 y CCl_4) se concluye que los espectros electrónicos de emisión y de excitación fluorescente de dichos sistemas presentan un comportamiento acorde con la presencia tanto de especies emisoras monoméricas así como de excímeros y de exciplotes en el medio estudiado, dependiendo la formación de los mismos tanto de las propiedades y concentración del compuesto carbazólico como de las del solvente utilizado.

En la Tabla -7 se muestran los valores de las intensidades de los máximos de emisión fluorescente ($I_{\text{max}}(\text{em})$) para las soluciones diluídas de **1**, **2** y **3** en los solventes antes mencionados.

Como se ve en la Tabla -7, las intensidades relativas correspondientes a los $\lambda_{\text{max}}(\text{em})$ de las soluciones de **1**, **2** y **3** en CH_2Cl_2 y en CHCl_3 disminuyen notablemente respecto de aquéllas para las soluciones etanólicas de los mismos sustratos, no observándose emisión alguna de las formas monoméricas de **1**, **2** y **3** cuando se emplea CCl_4 como solvente. Sin embargo, para las soluciones de **2** en los solventes clorados mencionados se observa además una nueva señal de emisión fluorescente que correspondería a un exciplotes como se discutió previamente (ver páginas 70 y subsiguientes), cuyas $I_{\text{max}}(\text{em})$ aumentan con el aumento de la polaridad del solvente halogenado empleado así como el valor de la longitud de onda del máximo de emisión fluorescente de esta nueva señal. Esto indicaría que el exciplotes presenta un cierto carácter iónico debido a una cierta transferencia de carga intermolecular (donor-aceptor) cuya estabilización se vería naturalmente favorecida en solventes polares.

Tabla -7. Valores obtenidos para las intensidades de los máximos de emisión fluorescente ($I_{\max}(\text{em})$) de **1**, **2** y **3** en diferentes solventes.

Sustrato	Solvente	Conc. (mol.dm ⁻³)	$\lambda_{\max}(\text{em})^{(a)}$ (nm)	$I_{\max}(\text{em})^{(b)}$ (u.a.)	$\lambda_{\max}(\text{em})^{(a)}$ (nm)	$I_{\max}(\text{em})^{(c)}$ (u.a.)
1	EtOH	2,39x10 ⁻⁵	357	27		
	CH ₂ Cl ₂			25		
	CHCl ₃			8		
	CCl ₄			—		
2	EtOH	1,85x10 ⁻⁵	359	10	—	—
	CH ₂ Cl ₂			8	525	31
	CHCl ₃			3	520	25
	CCl ₄			—	475	15
3	EtOH	2,99x10 ⁻⁵	361	38		
	CH ₂ Cl ₂			31		
	CHCl ₃			5		
	CCl ₄			—		

(a) λ_{exc} : 310 nm; (b) Corresponde a la intensidad relativa de máxima emisión fluorescente del monómero; (c) Corresponde a la intensidad de máxima emisión fluorescente del exciplete.

Además, dicha transferencia de carga hacia los aceptores de electrones empleados (CH₂Cl₂, CHCl₃, CCl₄) no sería total si tenemos en cuenta la menor capacidad donora de electrones de **2** ($E^{\text{ox}} = 1,64$ volts vs ECS (38)), favoreciéndose en este caso el proceso de desactivación de los excipletes formados principalmente por vía emisiva (fluorescencia) compitiendo éste eficientemente con el proceso de transferencia electrónica.

Experiencias realizadas a escala preparativa estarían de acuerdo con lo propuesto, ya que la reactividad del N-benzoil carbazol frente a los aceptores de electrones mencionados es mucho menor que la del carbazol y la del N-acetil carbazol. Estos resultados se discutirán detalladamente más adelante en este mismo trabajo de Tesis (ver Capítulo IV).

Para las soluciones de **1** y **3** en los mismos solventes clorados no se observa una nueva especie emisora fluorescente (exciplete). Sin embargo y debido a que las $I_{\text{max}}(\text{em})$ de los monómeros **1** y **3** disminuyen notoriamente cuando se emplean solventes halogenados, esto se podría explicar teniendo en cuenta que la formación de excipletes también ocurriría en estos sistemas y que los mismos se desactivarían principalmente por vías no luminiscentes (emisión de calor $S_1 \rightarrow S_0$, cruce intersistemas $S_1 \rightarrow T_1$, seguido de desactivación no emisiva $T_1 \rightarrow S_0$ y/o a través de procesos de transferencia de electrones de tipo irreversibles), compitiendo éstos en velocidad con la desactivación luminiscente. El proceso de transferencia de electrones propuesto ocurriría entre los sustratos **1** y **3**, en su estado electrónico excitado y los solventes halogenados empleados, en su estado electrónico fundamental (por ejemplo:

$[{}^1\text{HCA}^* \cdots \text{CCl}_4 \longleftrightarrow \text{HCA}^{\delta+} \cdots \text{CCl}_4^{\delta-} \longleftrightarrow \text{HCA}^+ \cdots \text{CCl}_4^-]$, donde HCA representa al carbazol).

Con el objeto de lograr una mayor comprensión de este posible proceso de desactivación no emisivo, se inició el estudio del quenchero del estado electrónico excitado singulete de los compuestos **1**, **2** y **3** por varios compuestos halogenados (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4). Posteriormente, dicho estudio fue extendido seleccionándose otros compuestos halogenados de estructura homóloga tales como CH_2Br_2 , CHBr_3 , CBr_4 y CBrCl_3 , variándose además la viscosidad, la constante dieléctrica y el carácter donador de hidrógeno de los medios utilizados, así como la temperatura en un

dado medio al emplearse un cierto quencher. Para ello fueron usados solventes tales como benceno, hexano, MeCN, EtOH, iso-PrOH, y ter-BuOH.

Para llevar a cabo este estudio se empleó la metodología descrita en la parte experimental **G-4**. Como es sabido el proceso de transferencia de energía puede ocurrir encontrándose las moléculas involucradas a distancia mayor de los diámetros moleculares (mecanismo de resonancia) o bien cuando ambas se encuentran en contacto molecular (34). Cuando el proceso ocurre por el segundo mecanismo es posible la generación de excípletes seguida de una transferencia de electrones reversible o irreversible. Una de las características del segundo modelo es que las especies deben difundir en el seno de la solución antes de ponerse en contacto molecular. Por lo tanto la viscosidad del medio influirá en la velocidad del proceso cuyo valor máximo será del orden del de la velocidad de difusión de las especies en dicho medio.

Si el fenómeno de quenching es un proceso dinámico, la forma de evaluarlo (caracterizarlo experimentalmente) es a través del uso de la ecuación de Stern - Volmer (15), (34):

$$I_0/I = 1 + K_{sv} \cdot [Q] \quad [4]$$

sabiendo que I_0 es la intensidad relativa de emisión fluorescente del fluoróforo en ausencia del quencher (Q) e I es la intensidad relativa de emisión fluorescente del fluoróforo en presencia de quencher (Q) y K_{sv} es la constante de proporcionalidad denominada comúnmente "constante de Stern-Volmer". A su vez, K_{sv} está directamente relacionada con la constante de quenching (K_Q) a través de la relación matemática:

$$K_{sv} = \tau_0 \cdot K_Q \quad [5]$$

donde τ_0 es el tiempo de vida de la especie emisora en su estado electrónico excitado en el solvente de trabajo. El valor de la constante K_Q indica la velocidad a la que ocurriría el proceso dinámico de quenching considerando el encuentro

bimolecular como la etapa limitante de la velocidad de dicho proceso alcanzando ésta su valor máximo cuando la K_Q iguala a la constante de velocidad difusional (K_{dif}) en el medio en cuestión. Como es sabido el valor de la K_{dif} se calcula combinando las ecuaciones de Smoluchowski [6] (39) y Einstein-Stokes [7] (39), obteniéndose finalmente la expresión [8]:

$$K_{dif} = 4 \cdot \pi \cdot D \cdot N / 1000 \quad [6]$$

$$D = kT / 6 \cdot \pi \cdot R \cdot \eta \quad [7]$$

$$K_{dif} = 2,2 \times 10^5 \cdot T / \eta \quad [8]$$

siendo η la viscosidad del solvente seleccionado para realizar el estudio, expresado en Poise y T la temperatura expresada en K. En la Tabla -8 se presentan los valores de la viscosidad (η) y de la constante difusional (K_{dif}) en los solventes empleados en el presente trabajo para la determinación de la K_{sv} y K_Q .

Tabla -8. Valores de la viscosidad (η) y de la K_{dif} en diferentes solventes.

Solvente	η (Poise) ^(a)	K_{dif} ^(b) ($M^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}$)
MeCN	$3,45 \times 10^{-3}$	$1,87 \times 10^{10}$
EtOH	$1,08 \times 10^{-3}$	$5,98 \times 10^{10}$
iso-PrOH	$2,86 \times 10^{-2}$	$2,25 \times 10^{10}$
ter-BuOH	$3,32 \times 10^{-2}$	$1,94 \times 10^{10}$

(a) Referencia (40). (b) Calculados a T = 298 K, empleando la ecuación [8].

El estudio del proceso de quencheo por halometanos se inició empleando soluciones de **3** en MeCN, EtOH, iso-PrOH y ter-BuOH, (concentración: $2,99 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³). Los quenchers seleccionados para dicho estudio fueron CH₂Cl₂, CHCl₃, CCl₄, CHBr₃, CBr₄ y BrCH₂CH₂Br. En las Figuras -15 a -17 se presenta la dependencia observada de la relación I_0 / I con la concentración del quencher (uso

de la ecuación de Stern-Volmer) en diferentes medios, empleando la metodología descrita en la parte experimental **G-4** (ver Capítulo VI).

Como se muestra en dichas figuras, en todos los sistemas estudiados se observa una dependencia lineal al graficar I_0 / I vs $[Q]$, verificándose la ecuación de Stern- Volmer. Por aplicación del método de cuadrados mínimos se obtienen las rectas, a partir de cuyas pendientes se calcularon los valores de K_{sv} para el carbazol en todos los sistemas estudiados. Los valores así obtenidos se presentan en la Tabla -9.

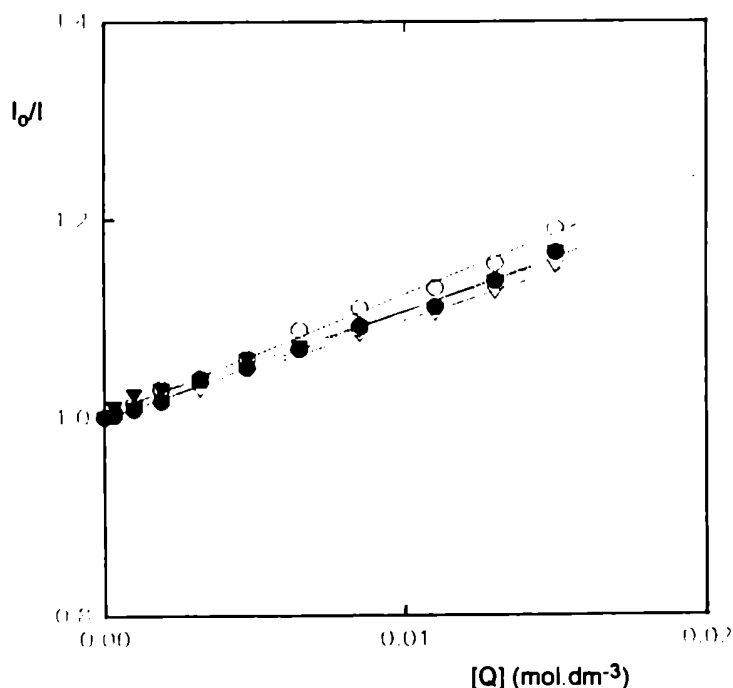


Figura -15. Efecto de la variación de la concentración del quencher (Q: CHCl₃) sobre la relación I_0 / I . (●) MeCN; (○) EtOH; (▼) iso-PrOH; (▼) ter-BuOH; Concentración de **3**: $3,0 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³; λ_{exc} : 310 nm; T: 298 K.

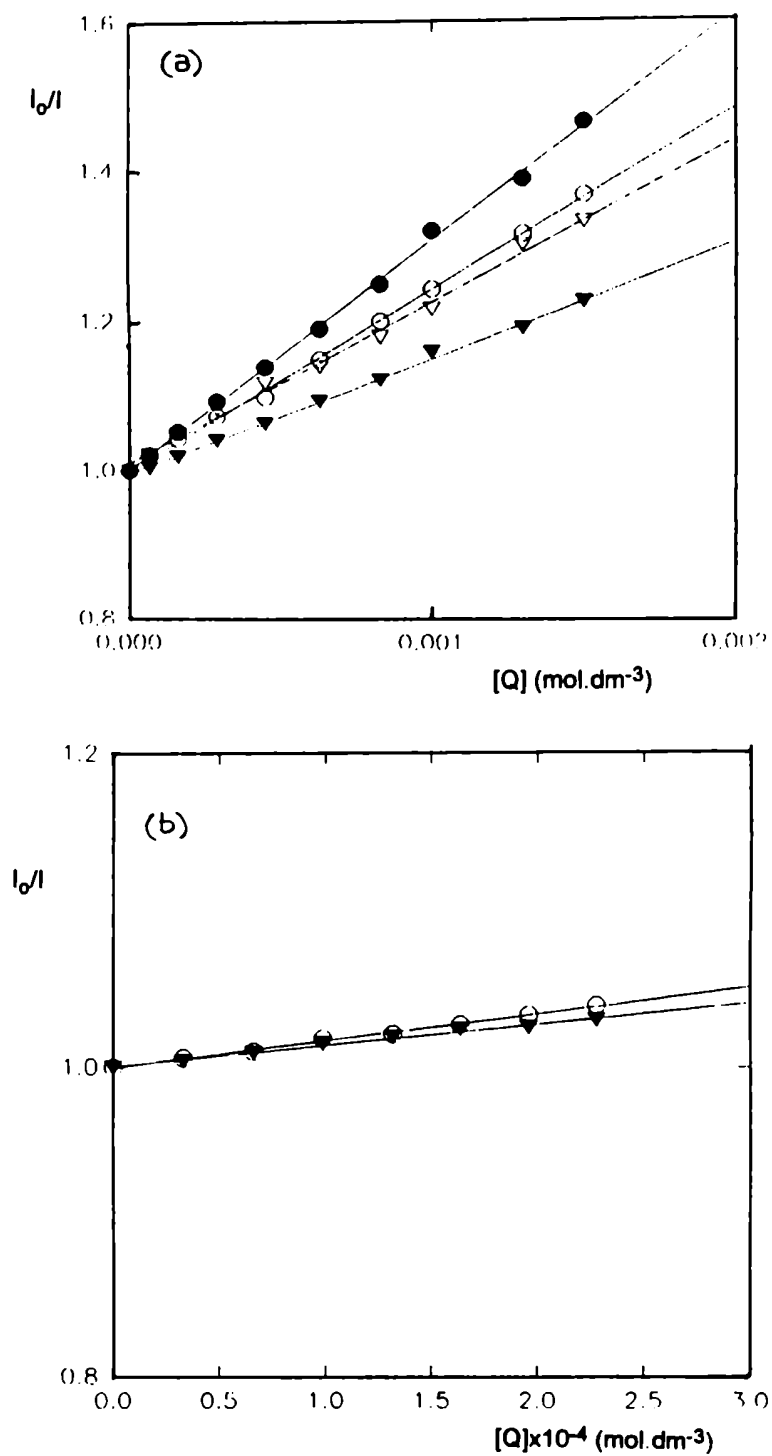


Figura -16. Efecto de la variación de la concentración del quencher sobre la relación I_0 / I . (a) $Q: CCl_4$; (b) $Q: BrCH_2CH_2Br$; (●) MeCN; (○) EtOH; (▼) iso-PrOH; (▼) ter-BuOH; Concentración de **3**: 3×10^{-5} mol.dm⁻³; λ_{exc} : 310 nm; T: 298 K.

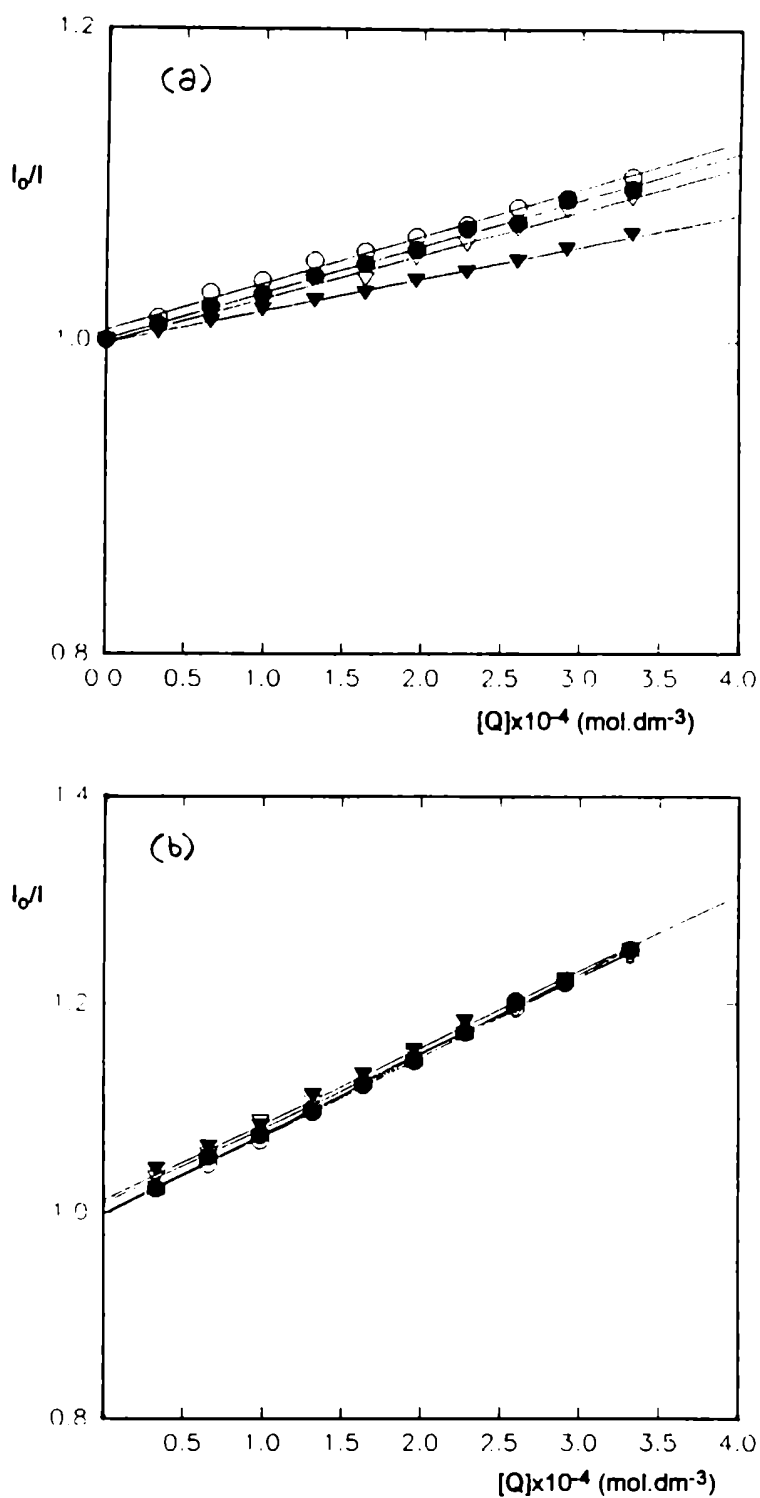


Figura -17. Efecto de la variación de la concentración del quencher sobre la relación I_0/I . (a) $Q: \text{CHBr}_3$; (b) $Q: \text{CBr}_4$; (●) MeCN; (○) EtOH; (▽) iso-PrOH; (▼) ter-BuOH; Concentración de **3**: $3 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$; λ_{exc} : 310 nm; T: 298 K.

Tabla -9. Constantes de Stern-Volmer (K_{sv}) obtenidas para el carbazol en distintos medios haciendo uso de diversos quenchers halogenados.

Quenchers	$K_{sv} \text{ (M}^{-1}\text{)}^{(a)}$			
	MeCN	EtOH	iso-PrOH	ter-BuOH
	$3,45 \times 10^{-3(b)}$	$1,08 \times 10^{-3(b)}$	$2,86 \times 10^{-2(b)}$	$3,32 \times 10^{-2(b)}$
CH_2Cl_2	—	1,1	1,09	—
CHCl_3	12,3	10,4	9,9	9,9
$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	—	167,4	—	140,3
CCl_4	305,3	241,7	202,7	162,7
CHBr_3	306,8	305,3	280,9	277,0
CBr_4	759,9	754	717,5	729,4

(a) Valores determinados a 298 K. (b) Valores de la viscosidad (η) tomados de la referencia (41).

Es importante recordar que si bien en los gráficos que se muestran en las Figuras -15 a -17 se obtienen rectas, verificándose aparentemente la linealidad de la ecuación de Stern - Volmer, esto no es una prueba suficiente para demostrar que el quenchero de la fluorescencia haya ocurrido sólo por un proceso de tipo colisional o dinámico. Es sabido que el quenching dinámico es un proceso dependiente del tiempo debido a que el mismo debe ocurrir por difusión del quencher en el seno de la solución y contacto molecular entre éste y el fluoróforo, durante el tiempo de vida del estado electrónico excitado del fluoróforo. Pero también existe otra forma de quenching (39) que resulta de la formación de un complejo no fluorescente (o no fluorescente a la misma longitud de onda de emisión del fluoróforo) entre el estado electrónico fundamental del fluoróforo y del quencher. En este caso la intensidad relativa de emisión del fluoróforo también depende de la concentración del quencher

y se obtiene una expresión para la ecuación de Stern-Volmer idéntica a la del quenching dinámico con la diferencia de que en este caso, la pendiente de la recta es igual a la constante de asociación o formación del complejo entre ambas especies en el estado fundamental. Dicha expresión se muestra a continuación:

$$I_0 / I = 1 + K' \cdot [Q] \quad [9]$$

donde K' es la constante de formación del complejo en el estado fundamental. En este caso el proceso de quenching recibe el nombre de quenching estático.

Cuando una misma especie quenchea al fluoróforo simultáneamente por ambos procesos (dinámico y estático), la dependencia de I_0 / I con $[Q]$ es una relación cuadrática, y la expresión matemática resultante es la siguiente:

$$I_0 / I = 1 + K_{sv} \cdot K' \cdot [Q] + K' \cdot [Q]^2 \quad [10]$$

donde K_{sv} es la constante de quenching y K' es la constante de formación del complejo entre el fluoróforo y el quencher (Q) en el estado electrónico fundamental (39).

Una evidencia experimental que permite distinguir entre un proceso de quenching dinámico y un proceso de quenching estático, es la aparición de una nueva señal en los espectros electrónicos de excitación y/o en los espectros electrónicos de absorción UV de las soluciones, atribuible ésta al complejo formado entre el fluoróforo y el quencher, ambos en el estado electrónico fundamental (CTC ó EDA).

Por tal motivo y a modo de ejemplos, se presentan en la Figura -18, los espectros electrónicos de excitación de las soluciones de **3** en EtOH y en iso-PrOH, en ausencia y en presencia de CCl_4 (quencher), respectivamente.

Como se observa en la Figura -18 el espectro electrónico de excitación de **3** en EtOH, en presencia de $3,2 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ de CCl_4 , no presenta una nueva banda atribuible a un posible complejo entre el carbazol y el CCl_4 en el estado electrónico fundamental, y además dicho espectro es idéntico al espectro electrónico de

excitación de la solución etanólica de **3** en ausencia de quencher (CCl_4). En consecuencia, se puede concluir que el quenching de la emisión fluorescente del carbazol por agregado de CCl_4 sería un proceso de quenching dinámico, descartándose en principio que el proceso de quenching fuese de tipo estático.

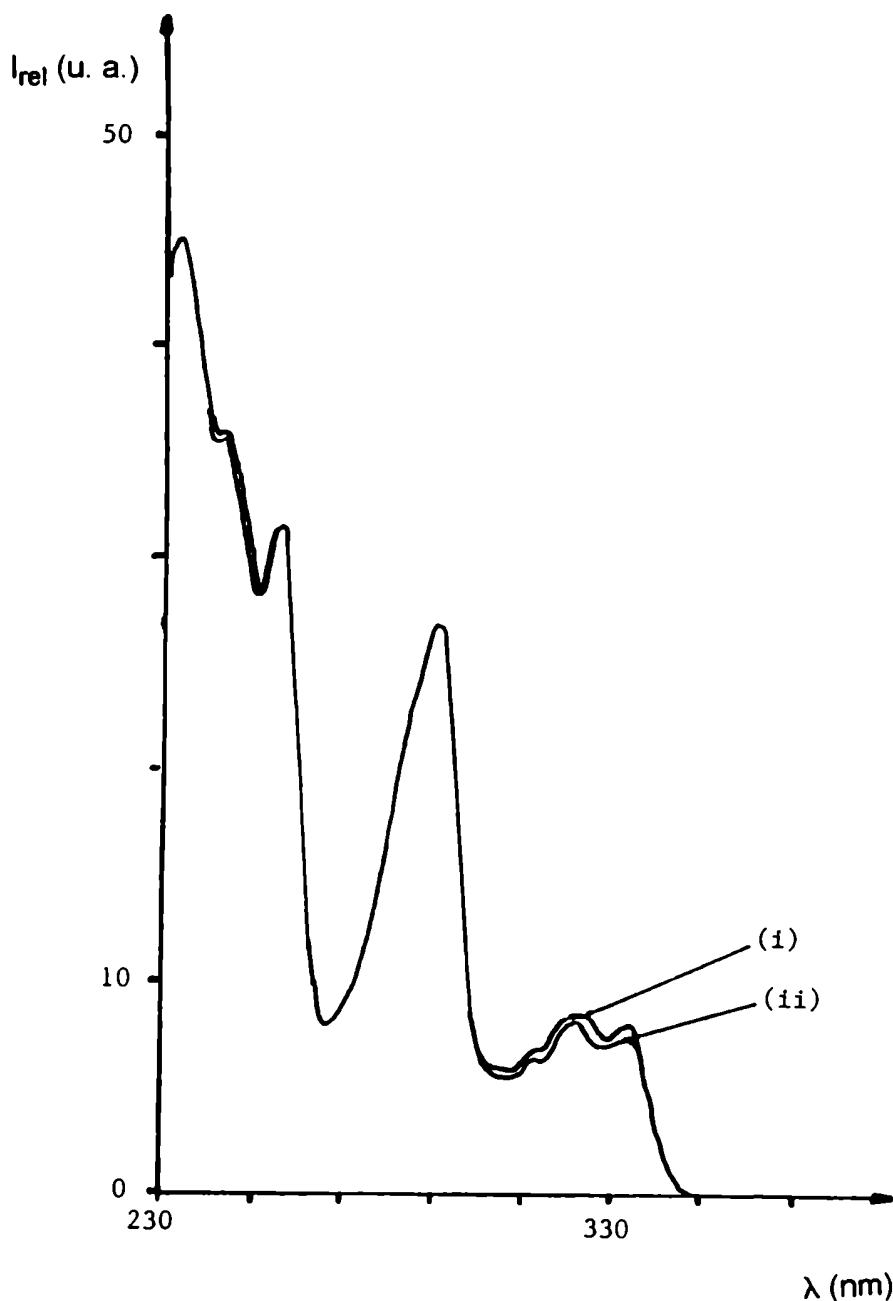


Figura -18. Espectros electrónicos de excitación UV de **3** en EtOH: (i) en presencia ($5,98 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$) y (ii) en ausencia de CCl_4 a 298 K.

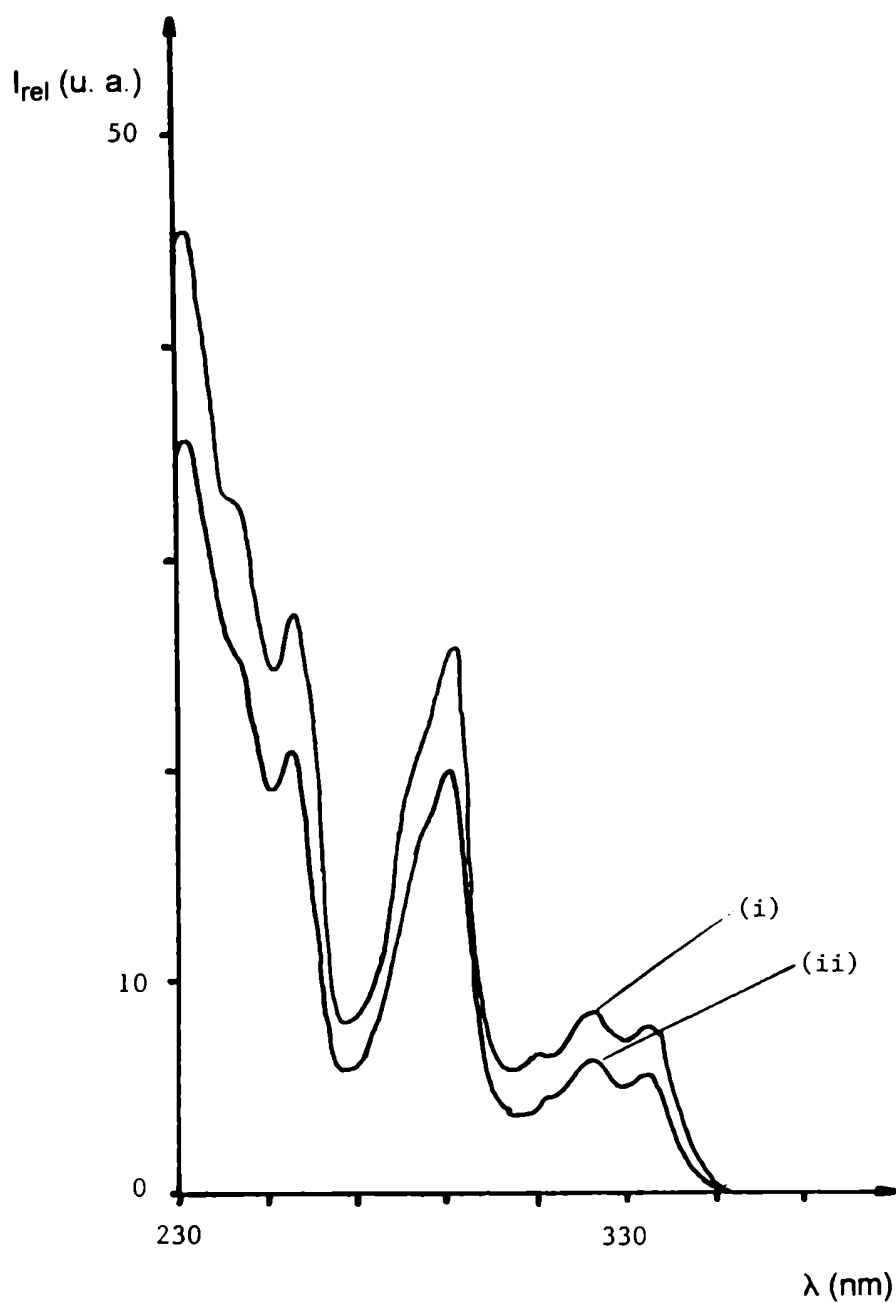


Figura -19. Espectros electrónicos de excitación UV de 3 en iso-PrOH (i) en presencia ($5,98 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) y (ii) en ausencia de CCl_4 , a 298 K.

Tabla -10. Constantes de quenching (K_Q) obtenidas para el carbazol en distintos medios haciendo uso de diversos quenchers halogenados.

Quencher	E_{red} (Q) (b) (volt vs ECS)	LUMO (c) (eV)	HOMO (c) (eV)	K_Q ($M^{-1}.seg^{-1}$) (a)				
				MeCN	EtOH	Iso-PrOH	ter-BuOH	
CH_2Cl_2	- 2,33	+ 0,5209	- 10,5821	---	7,29x10 ⁷	7,24x10 ⁷	---	94
$CHCl_3$	- 1,67	- 0,1170	- 10,8384	8,20x10 ⁸	6,93x10 ⁸	6,60x10 ⁸	6,60x10 ⁸	
$BrCH_2CH_2Br$	- 1,52	- 1,0850	- 11,2233	---	1,12x10 ¹⁰	---	9,35x10 ⁹	
CCl_4	- 0,78	- 0,6283	- 10,9871	2,04x10 ¹⁰	1,61x10 ¹⁰	1,35x10 ¹⁰	1,11x10 ¹⁰	
$CHBr_3$	- 0,64	- 1,1714	- 10,8356	2,05x10 ¹⁰	2,03x10 ¹⁰	1,87x10 ¹⁰	1,85x10 ¹⁰	
CBr_4	- 0,49	- 1,6740	- 11,0932	5,07x10 ¹⁰	5,03x10 ¹⁰	4,78x10 ¹⁰	4,86x10 ¹⁰	

(a) Valores calculados en el presente trabajo de Tesis. (b) Potencial electroquímico de reducción vs ECS de los quenchers usados (42).

(c) Valores calculados en el presente trabajo. Geometrías optimizadas y cálculos de energía por PM3 (10). (11). (d) Constante dieléctrica (ϵ , 298 K) (40).

Del análisis de los espectros electrónicos de excitación de las soluciones de **3** en iso-PrOH presentados en la Figura -19 surge que ésta presenta un comportamiento similar al ya descrito para la solución etanólica de **3**. Cabe agregar que también fueron registrados los espectros electrónicos de excitación de las soluciones de **3** en los solventes antes mencionados en presencia y en ausencia de todos los quenchers utilizados (ver Tabla -10) observándose en todos los casos un comportamiento análogo al descrito para la solución etanólica y la solución isopropanólica de **3**. Se puede así concluir que el principal proceso de quenching en todos los casos estudiados sería de tipo dinámico o colisional

Paralelamente, se estudió para **3** la dependencia de la K_{sv} con la polaridad del medio, seleccionándose nuevamente al CCl_4 como quencher. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla -11.

Tabla -11. Variación de la K_{sv} de **3** con la polaridad del solvente usando CCl_4 como quencher.

Solvente	$\epsilon^{(a)}$	$K_{sv}(M^{-1})$
Hexano	2,0	79,5
Benceno	2,3	85,3
EtOH	26,0	250,0
MeCN	37,5	320,0

^(a) Valores de la constante dieléctrica de los solventes medidos a 298 K (40).

Como se ve en dicha tabla el valor de la constante de Stern-Volmer (K_{sv}) aumenta con el aumento de la constante dieléctrica (ϵ) del solvente. Este comportamiento sugeriría que al encuentro del fluoróforo **3** en su estado electrónico excitado con el quencher en su estado electrónico fundamental seguiría la formación

del exciplete, produciéndose en él una parcial transferencia de carga entre el fluoróforo **3** y el CCl₄, lográndose así al aumentar la polaridad del medio una mayor estabilización de dicho exciplete



El fluoróforo **3** (HCA) en su estado electrónico excitado actúa como donador de electrones ($E_{ox} = 1,16$ volt vs ECS) mientras que el CCl₄, en su estado electrónico fundamental, actúa como atractor de electrones, debido a su alta afinidad electrónica.

Adicionalmente se calcularon las constantes de quenching (K_Q) para el carbazol en todos los sistemas estudiados, a partir de los valores experimentales de las constantes de Stern-Volmer (K_{sv}) (ver Tabla -9). Para realizar dichos cálculos fue necesario asumir que el tiempo de vida del estado electrónico excitado singulete del carbazol (τ_0) no varía considerablemente en los solventes polares empleados en el presente estudio, siendo su valor igual a 15 nseg (9). En la Tabla -10 se presentan los valores de K_Q calculados para los diferentes sistemas estudiados (ver página 94).

Del análisis de los resultados presentados en la Tabla -10 se deduce que para un dado halometano la constante de quenching (K_Q) a una dada temperatura (298 K) disminuye su valor con el aumento de la viscosidad del medio (η , ver Tabla -9). Este comportamiento se verifica para todos los quenchers utilizados cumpliéndose que K_Q es proporcional a la relación T/η según se describe en la ecuación [8], avalando este resultado el modelo de quenching propuesto de tipo colisional. También, analizando los resultados presentados en la misma tabla se deduce que para un dado solvente, el valor de la constante de quenching (K_Q) aumenta con el aumento del potencial electroquímico de media onda de reducción (E_{red}) de los quenchers empleados. Este comportamiento indicaría que al tener el quencher una mayor afinidad electrónica aumenta la eficiencia de la desactivación en el proceso de colisión entre el fluoróforo

y el quencher, lo que se traduce en un aumento de la constante de quenching. De la misma manera observamos una muy buena correlación entre los valores obtenidos experimentalmente para K_Q en un dado solvente y la diferencia de energía calculada para los orbitales HOMO y LUMO. Estos cálculos los efectuamos haciendo uso en forma paralela de dos métodos semiempíricos diferentes (AM1 y PM3) para efectuar la optimización de la geometría de las moléculas además de usar, como cálculo en primera aproximación un método de cálculo de mecánica molecular (MM+), con el objeto de compara los resultados obtenidos en cada cálculo. Este estudio comparativo fue necesario realizarlo dado que aún en la actualidad la parametrización del Br adolece de ciertas deficiencias que introducen bastantes errores en los cálculos no pudiendo usarse el método ZINDO/S para la simulación de espectros electrónicos. Como surge de los valores obtenidos ($E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$) esta diferencia energética es menor en aquéllos quenchers que presentan un menor E_{red} y que experimentalmente se manifestaron como los quenchers más eficientes (ver Capítulo VII, Modelado Molecular).

Paralelamente, se estudió la dependencia con la temperatura de la constante de quenching de **3** en solución etanólica, usándose al CCl_4 como quencher. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla -12.

Tabla -12. Efecto de la temperatura sobre las K_Q del carbazol.

$K_Q \times 10^{10}$ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}$)	1,11	1,43	1,59	1,61	1,60
T (K)	283	288	293	298	308

Del análisis de los valores de K_Q obtenidos (Tabla -12) se deduce que al aumentar la temperatura del sistema se produce un aumento de la constante de

quenching (K_Q), verificándose el resultado esperado según la relación indicada en la ecuación [8], (K_Q directamente proporcional a la relación T / η).

Los resultados obtenidos en este estudio al variar la naturaleza química del quencher (afinidad electrónica), la viscosidad del medio y la temperatura conjuntamente con la información proveniente de los espectros electrónicos de absorción y de excitación fluorescente, avalarían el modelo propuesto en el que se produciría principalmente quencheo de tipo colisional.

Simultáneamente, se extendió el estudio del proceso de quencheo por halometanos a los N-acil carbazoles, **1** y **2**. Dicho estudio se realizó empleando soluciones de N-acetil carbazol en MeCN, EtOH, iso-PrOH y ter-BuOH (concentración: $4,78 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³). Los quenchers seleccionados para dicho estudio fueron CH₂Cl₂, CHCl₃, BrCH₂CH₂Br, CCl₄, CHBr₃ y CBr₄. Los resultados obtenidos al graficar la ecuación de Stern-Volmer [4] (I_0 / I vs [Q]), se presenta en las Figuras -20, -21 y -22.

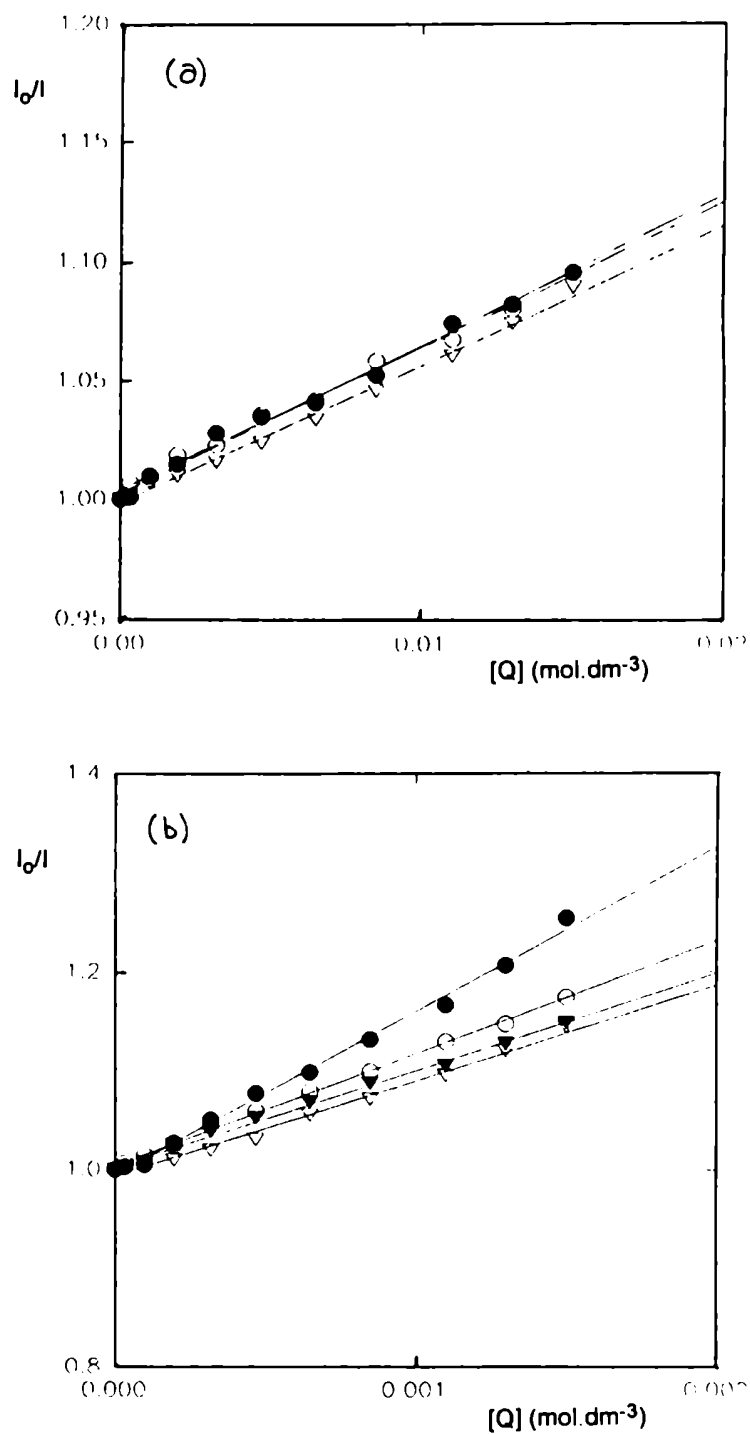


Figura -20. Efecto de la variación de la concentración del quencher sobre la relación I_0/I . (a) Q: CHCl₃; (b) Q: CCl₄; (●) MeCN; (○) EtOH; (▽) iso-PrOH; (▼) ter-BuOH. Concentración de I: $2,4 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³; λ_{exc} : 310 nm; T: 298 K.

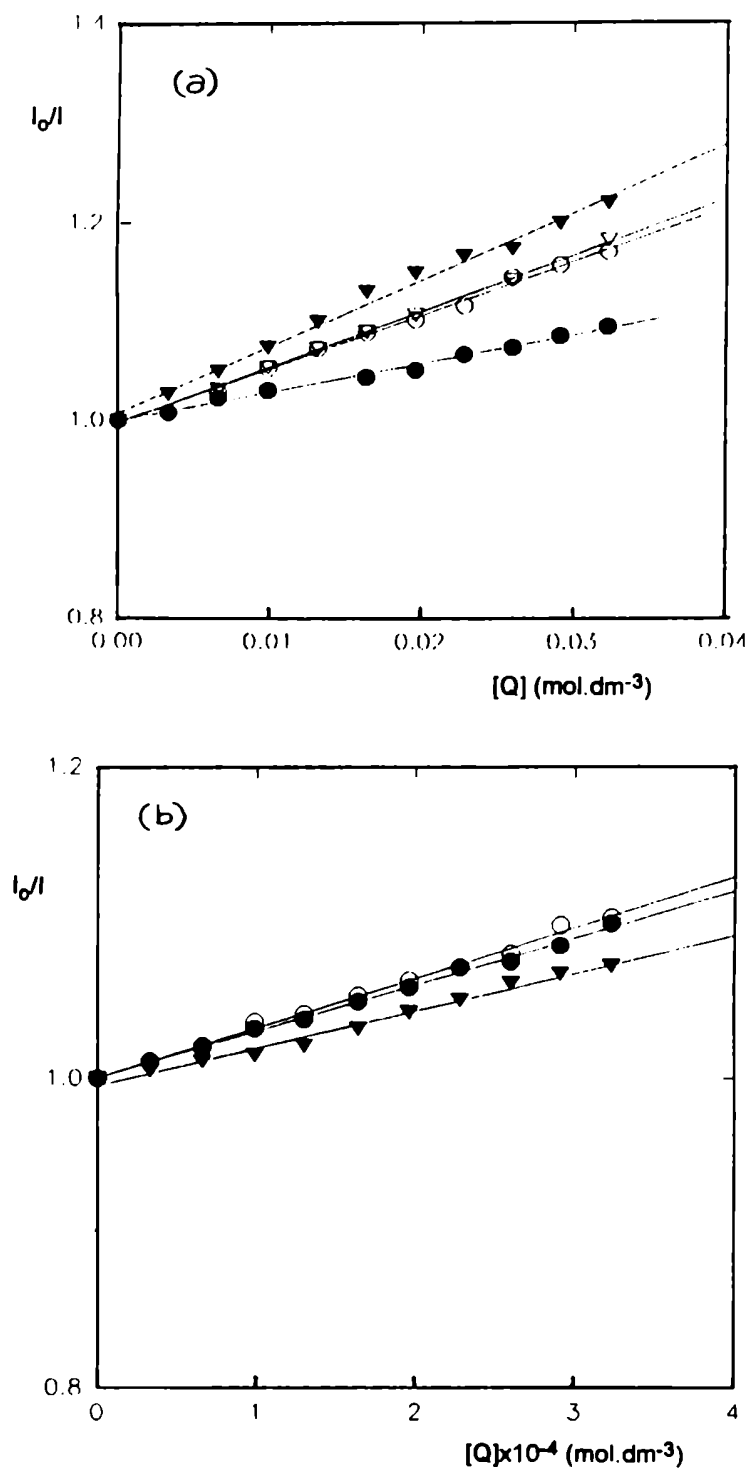


Figura -21. Efecto de la variación de la concentración del quencher sobre la relación I_0/I . (a) Q : $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$; (b) Q : CHBr_3 ; (●) MeCN; (○) EtOH; (▽) iso-PrOH; (▼) ter-BuOH. Concentración de 1: $2,4 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³; λ_{exc} : 310 nm; T: 298 K.

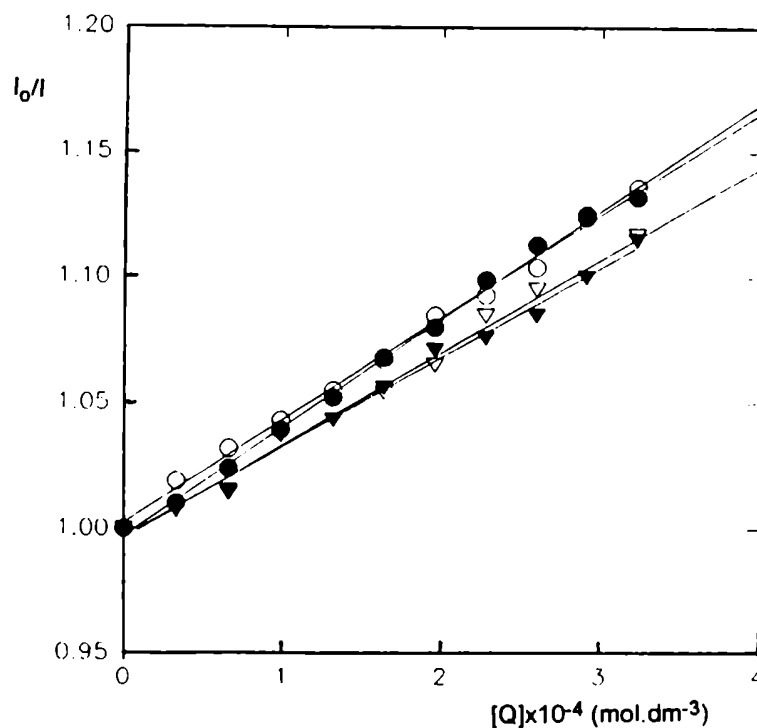


Figura -22. Efecto de la variación de la concentración del quencher (Q: CBr₄) sobre la relación I_0/I . (●) MeCN; (○) EtOH; (▽) iso-PrOH; (▼) ter-BuOH. Concentración de **1**: $2,4 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³; λ_{exc} : 310 nm; T: 298 K.

Como se ve en dichas figuras en las que se presentan los resultados obtenidos para todos los sistemas donde se estudia el quencheo de **1**, en todos los casos se obtienen rectas, verificándose nuevamente la ecuación de Stern-Volmer. Por aplicación del método de cuadrados mínimos se obtuvieron las rectas y a partir de sus pendientes, los valores de las K_{sv} los que se presenta en la Tabla -13.

Tabla -13. Constantes de Stern-Volmer (K_{sv}) para el N-acetil carbazol en distintos medios haciendo uso de diversos quenchers halogenados.

Quenchers	$K_{sv} (M^{-1})(a)$			
	MeCN $3,45 \times 10^{-3} (b)$	EtOH $1,08 \times 10^{-3} (b)$	iso-PrOH $2,86 \times 10^{-2} (b)$	ter-BuOH $3,32 \times 10^{-2} (b)$
CH_2Cl_2	17	15	—	—
$CHCl_3$	61	53	64	—
$BrCH_2CH_2Br$	69	54	56	67
CCl_4	165,6	106,5	97	98,6
$CHBr_3$	303,0	319,7	350,6	230,6
CBr_4	416,6	376,4	413,1	401,1

(a) Valores determinados a 298 K. (b) Valores de la viscosidad del solvente (η) obtenidos de la referencia (40).

Con el objeto de verificar que en este caso también el quencheo del estado electrónico excitado singulete de **1** ocurre por un proceso dinámico se registraron los espectros electrónicos de excitación fluorescentes de la solución etanólica de **1** en presencia y ausencia de CCl_4 , los que se presentan en la Figura -23.

Como se observa en dicha figura, ambos espectros electrónicos de excitación fluorescente son totalmente superponibles y además no se observa una nueva banda atribuible a la posible formación de un complejo entre **1** y el CCl_4 , ambos en el estado electrónico fundamental, del tipo "donor-aceptor" de electrones o complejo de transferencia de carga (CTC ó EDA ó agregados), descartándose de esta manera que el quencheo del fluoróforo **1** por el CCl_4 sea un proceso de quenching de tipo estático. También, para los sistemas estudiados de **1** se analizó la dependencia de

la K_{sv} con la polaridad del medio, observándose un comportamiento más irregular que el ya descrito para el carbazol en los mismos sistemas.

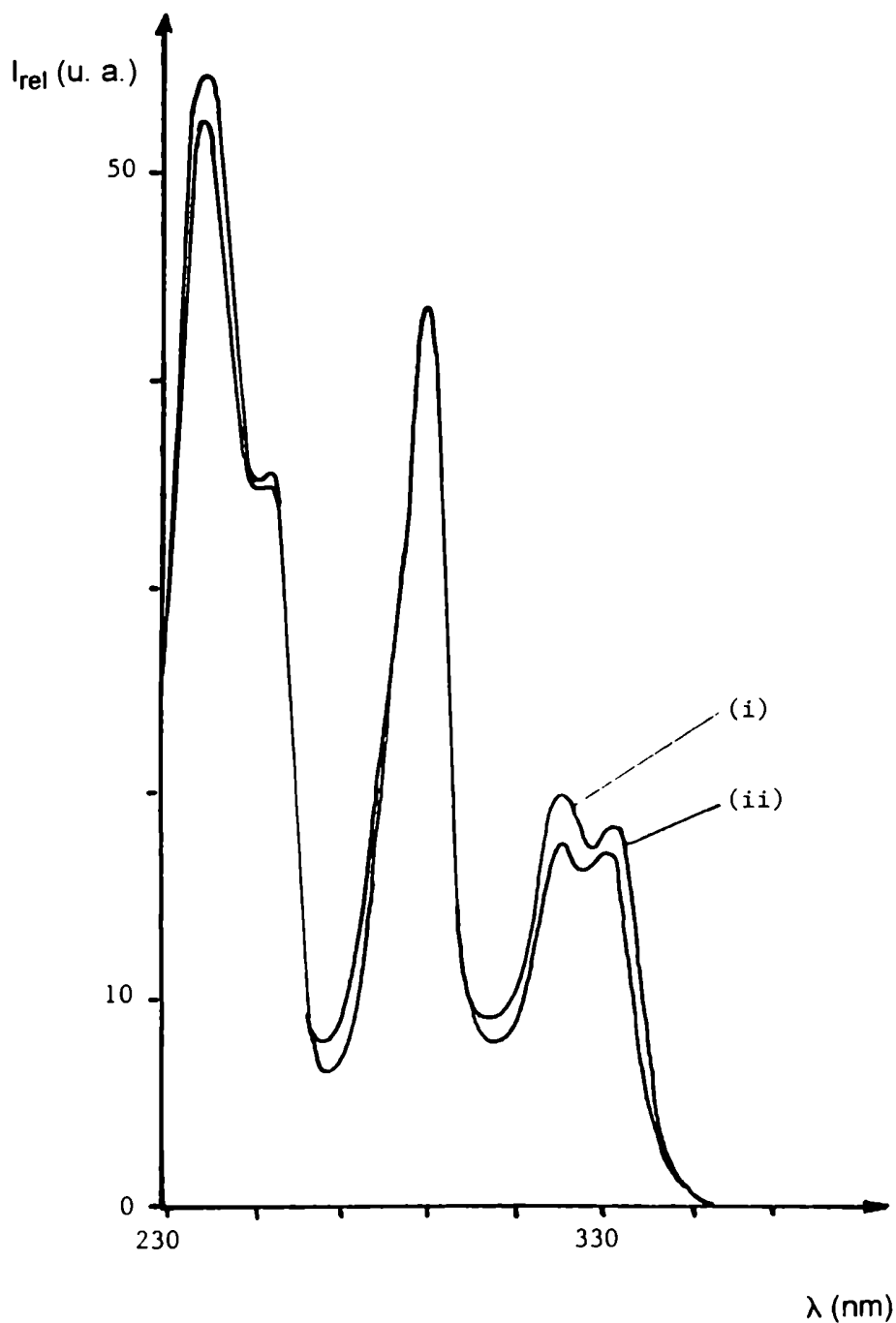
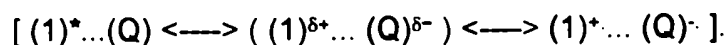


Figura-23. Espectros electrónicos de excitación fluorescente de **1** en EtOH: (i) en ausencia y (ii) en presencia de CCl_4 ($5.98 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) a 298 K.

Estos resultados indicarían nuevamente que al formarse el excíplete se produce una transferencia parcial de carga entre el fluoróforo 1 y el quencher (Q) favoreciéndose la estabilización de dicho excíplete al aumentar la polaridad del medio



Complementariamente fueron registrados los espectros electrónicos de excitación fluorescente de todos los sistemas solvente-quencher estudiados para 1 tanto en presencia como en ausencia de los quenchers antes mencionados. La ausencia en todos los casos de una nueva banda fácilmente identificable nos permitiría concluir que el proceso de quenching sería sólo de tipo dinámico o colisional en las condiciones experimentales en las que se realizó el estudio.

También, se calcularon en todos los casos las constantes de quenching (K_Q) a partir de las constantes de Stern - Volmer (K_{sv}) (ver Tabla -13).

Nuevamente, para realizar dichos cálculos fue necesario asumir que el tiempo de vida media del estado electrónico excitado del N-acetil carbazol (τ_0) no varía considerablemente en los diferentes solventes polares empleados, siendo su valor igual a 10,3 nseg. Este parámetro fue medido en el presente trabajo por la técnica llamada Time Correlated Single Photon Counting (TC-SPC) siguiendo la metodología descrita en la parte experimental G-8. En la Tabla -14 se presentan los valores calculados de K_Q para el N-acetil carbazol en todos los sistemas estudiados.

Al analizar los resultados presentados en la Tabla -14 se observa que para un dado quencher la constante de quenching (K_Q) disminuye ligeramente o bien mantiene constante su valor, dentro del error experimental, con el aumento de la viscosidad del medio (η , ver Tabla -8) a una dada temperatura (298 K).

Este comportamiento indicaría que, si bien la K_Q es proporcional a la relación T/η (ecuación [8]) la variación de la viscosidad del medio no afectaría marcadamente la eficiencia del encuentro molecular entre el fluoróforo 1 y los quenchers utilizados,

Tabla -14. Constantes de quenching (K_Q) obtenidas para el N-acetil carbazol en distintos medios haciendo uso de diversos quenchers halogenados.

Quenchers	$E_{red}^{(b)}$ (volt vs ECS)	LUMO (c) (eV)	HOMO (c) (eV)	$K_Q (M^{-1}.seg^{-1})^{(a)}$			
				MeCN	EtOH	Iso-PrOH	ter-BuOH
CH_2Cl_2	- 2,33	+ 0,5209	- 10,5821	37,5 (d)	26,0 (d)	18,3 (d)	4,3 (d)
$CHCl_3$	- 1,67	- 0,1170	- 10,8384	1,57x10 ⁸	1,45x10 ⁸	----	---
$BrCH_2CH_2Br$	- 1,52	- 1,0850	- 11,2233	5,92x10 ⁸	5,15x10 ⁸	6,21x10 ⁸	
CCl_4	- 0,78	- 0,6283	- 10,9871	6,78x10 ⁸	5,24x10 ⁸	5,44x10 ⁸	6,50x10 ⁸
$CHBr_3$	- 0,64	- 1,1714	- 10,8356	1,61x10 ¹⁰	1,03x10 ¹⁰	9,42x10 ⁹	9,57x10 ⁹
CBr_4	- 0,49	- 1,6740	- 11,0932	2,94x10 ¹⁰	3,65x10 ¹⁰	3,40x10 ¹⁰	2,24x10 ¹⁰
				4,04x10 ¹⁰	3,65x10 ¹⁰	4,01x10 ¹⁰	3,89x10 ¹⁰

(a) Valores calculados en el presente trabajo de Tesis. (b) Potencial electroquímico de reducción vs ECS de los quenchers usados (42). (c) Valores calculados en el presente trabajo. Geometrías optimizadas y cálculos de energía por PM3 (10), (11). (d) Constante dieléctrica (ϵ , 298 K) (40).

a diferencia de los observado para el carbazol (3, Tabla -10).

Además, del análisis de los resultados presentados en la misma tabla se deduce que, para un dado solvente, el valor de la constante de quenching (K_Q) aumenta con el aumento del potencial electroquímico de reducción de media onda (E_{red}) de los quenchers empleados. Este comportamiento indicaría que al aumentar la afinidad electrónica de los quenchers se aumentaría la eficacia de desactivación durante el proceso de colisión entre el fluoróforo y el quencher, lo que se traduce en un aumento de la constante de quenching. Una correlación similar se observa respecto de los valores calculados para las diferencias de energía entre el HOMO y el LUMO de los quenchers.

Esto indicaría que la etapa lenta del proceso de quencheo no sería el encuentro bimolecular sino la posterior interacción electrónica entre el fluoróforo y el halometano, a diferencia de lo que ocurriría en el caso del carbazol, donde como puede verse los valores de K_Q obtenidos presentan una cierta variación uniforme con la viscosidad del medio (ver Tabla -13). Como se discutirá más adelante (uso de la ecuación de Rehm-Weller) la menor capacidad donora de electrones del N-acetil carbazol respecto del carbazol estaría de acuerdo con estos resultados.

Adicionalmente, se estudió la dependencia de la constante de quenching (K_Q) con la temperatura para una solución etanólica de **1**, usándose nuevamente como quencher al CCl_4 . Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla -15.

Tabla -15. Efecto de la temperatura sobre las K_Q para **1** usando CCl_4 como quencher.

$K_Q \times 10^{10}$ ($M^{-1} \cdot seg^{-1}$)	0,57	0,75	1,03	1,41
T (K)	283	288	298	308

Los resultados presentados en la Tabla -15 muestran que al aumentar la temperatura del sistema se observa un ligero aumento de la K_Q , comportamiento éste esperado ya que como se indicó anteriormente, la K_Q es directamente proporcional a la temperatura (ver ecuación [8]).

Finalmente, se estudió el quencheo de la emisión fluorescente del N-benzoíl carbazol en MeCN, EtOH, iso-PrOH y ter-BuOH, siendo la concentración de las soluciones igual a $3,69 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$. Los quenchers seleccionados para dicho estudio fueron los mismos que se emplearon anteriormente. Los resultados obtenidos al representar gráficamente la ecuación de Stern-Volmer [4] (I_0/I vs $[Q]$), se presenta en las Figuras -24, -25 y -26.

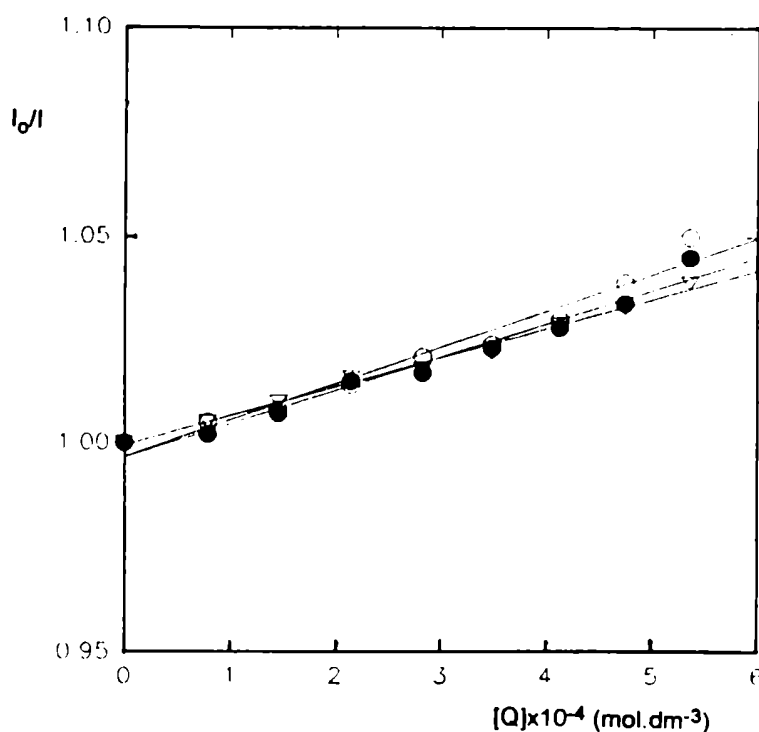


Figura -24. Efecto de la variación de la concentración del quencher (Q: CHCl_3) sobre la relación I_0/I . (●) MeCN; (○) EtOH; (▽) iso-PrOH. Concentración de 2: $3,69 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$; λ_{exc} : 310 nm; T: 298 K.

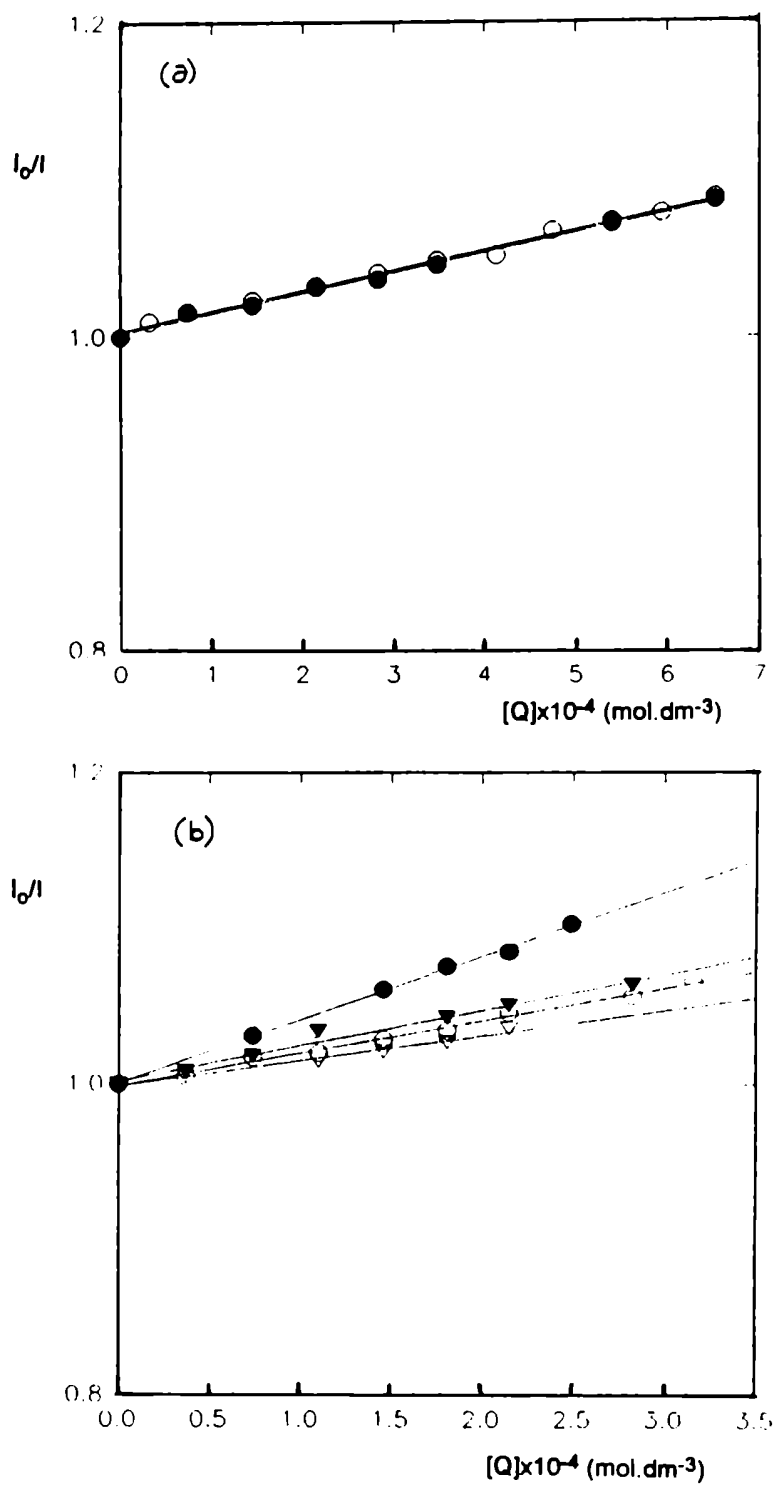


Figura -25. Efecto de la variación de la concentración del quencher sobre la relación I_0/I . (a) $Q: \text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$; (b) $Q: \text{CCl}_4$; (\bullet) MeCN; (\circ) EtOH; (∇) iso-PrOH; (\blacktriangledown) ter-BuOH. Concentración de 2: $3,69 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$; λ_{exc} : 310 nm; T: 298 K.

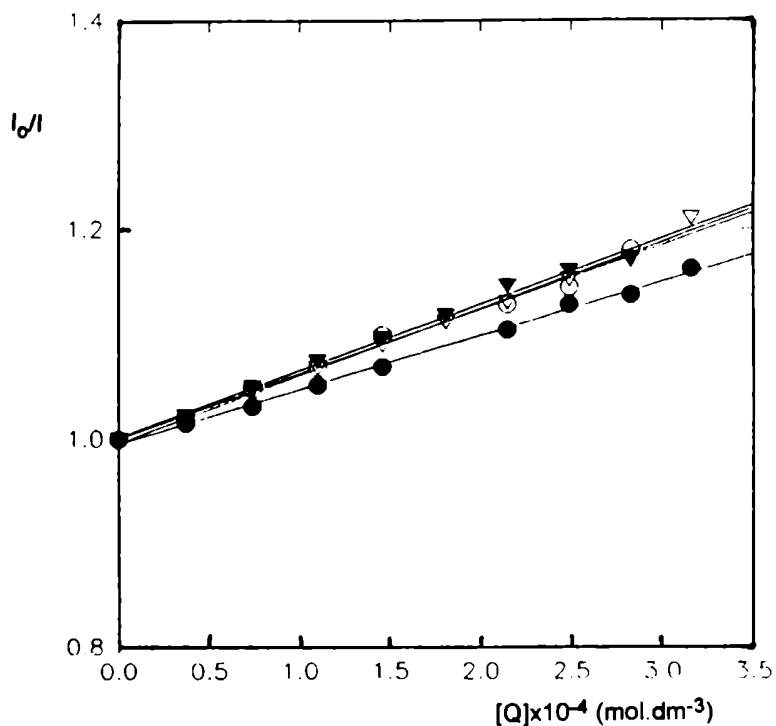


Figura -26. Efecto de la variación de la concentración del quencher (Q: CBr₄) sobre la relación I_0/I . (▼) MeCN; (▽) EtOH; (o) iso-PrOH; (●) ter-BuOH. Concentración de 2: $3,69 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³; λ_{exc} : 310 nm; T: 298 K.

Como se muestra en dichas figuras, también se verifica para 2 la linealidad predicha por la ecuación de Stern-Volmer. Por aplicación del método de cuadrados mínimos, se obtuvieron las rectas y los valores de las pendientes las que corresponden a las constantes de Stern-Volmer (K_{sv}). Los valores obtenidos de K_{sv} se presentan en la Tabla -16.

Tabla -16. Constantes de Stern-Volmer (K_{sv}) para el N-benzoil carbazol en distintos medios haciendo uso de diversos quenchers halogenados.

Quenchers	$K_{sv} (M^{-1})^{(a)}$			
	MeCN	EtOH	iso-PrOH	ter-BuOH
	$3,45 \times 10^{-3(b)}$	$1,08 \times 10^{-3(b)}$	$2,86 \times 10^{-2(b)}$	$3,32 \times 10^{-2(b)}$
CH_2Cl_2	2,15	0,84	0,54	—
$CHCl_3$	75,2	57,6	55,4	98,2
$BrCH_2CH_2Br$	—	127,6	127,1	—
CCl_4	307,5	209,2	161,2	—
CBr_4	614,5	513,8	637,7	631,9

(a) Valores determinados a 298 K. (b) Valores de la viscosidad (η) tomados de la referencia (40).

Nuevamente, se registraron los espectros electrónicos de excitación fluorescente de soluciones de **2** en presencia y en ausencia de los quenchers. A modo de ejemplo se presentan en la Figura -27 los espectros electrónicos de excitación fluorescente de las soluciones etanólicas de **2** en presencia y en ausencia de CCl_4 .

Como se ve en dicha figura, el espectro electrónico de excitación fluorescente de la solución etanólica de **2** en presencia de CCl_4 es totalmente superponible al mismo espectro electrónico en ausencia de CCl_4 , no observándose una nueva banda que sería atribuible a la formación de un complejo entre el fluoróforo **2** y el CCl_4 ambos en el estado electrónico fundamental. Se observó el mismo comportamiento cuando se analizaron los espectros electrónicos de excitación fluorescente de las soluciones de **2** en presencia y en ausencia de los demás quenchers empleados. Esto indica nuevamente que en estos casos el proceso de quenching sería de tipo

dinámico o colisional en las condiciones experimentales en las que se realizaron las mediciones.

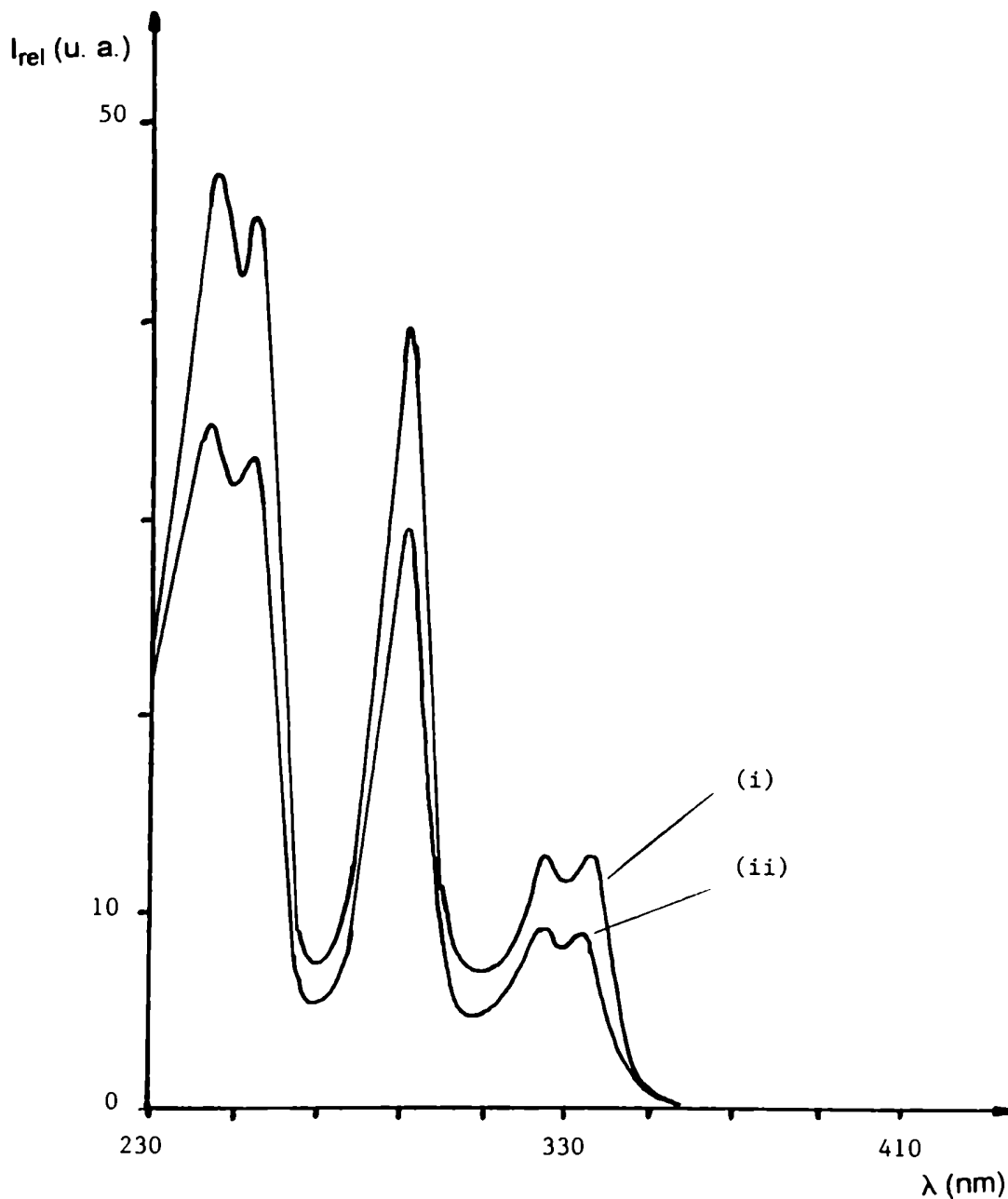


Figura -27. Espectros electrónicos de excitación fluorescente de **2** en EtOH: (i) en ausencia y (ii) en presencia de CCl_4 ($5,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) a 298 K.

A continuación se calcularon los valores de las constantes de quenching (K_Q) para todas las soluciones de **2** estudiadas a partir de las correspondientes constantes de Stern-Volmer (K_{sv}) (ver Tabla -16). Para realizar dichos cálculos fue necesario asumir nuevamente que el valor de τ_0 del estado electrónico excitado del N-benzoíl carbazol no varía significativamente en los solventes polares empleados en el presente estudio. El τ_0 de **2** fue medido por la técnica TC-SPC siguiendo la metodología descrita en la parte experimental **G-8**, siendo su valor igual a 12,6 nseg. En la Tabla -17 se presentan los valores calculados de K_Q para **2** en las diferentes soluciones estudiadas.

Al analizar los resultados presentados en la Tabla -17 se observa nuevamente que para un dado quencher, los K_Q disminuyen su valor con el aumento de la viscosidad del medio (η , ver Tabla -16) a una dada temperatura (298 K). Dicho comportamiento es el esperado según lo describe la ecuación [8]. También como se observa en la misma tabla que para un dado solvente, los valores de las constantes de quenching (K_Q) aumentan con el aumento de los potenciales electroquímicos de reducción de media onda (E_{red}) de los quenchers, lo que nuevamente nos permitiría concluir que se observa un aumento de la eficiencia de desactivación en el proceso de colisión entre el fluoróforo **2** y el quencher (Q) cuando mayor es la capacidad atractora de electrones de este último y menor es la diferencia de energía calculada entre el HOMO y el LUMO.

Tabla -17. Constante de quenching (K_Q) obtenidas para el N-benzoil carbazol en distintos medios haciendo uso de diversos quenchers halogenados.

Quencher	$E_{red}^{(b)}$ (volt vs ECS)	HOMO (c) (eV)	LUMO (c) (eV)	K_Q ($M^{-1}.seg^{-1}$) (a)			
				MeCN	EtOH	iso-PrOH	ter-BuOH
CH_2Cl_2	- 2,33	+ 0,5209	- 10,5821	37,5 (d)	26 (d)	18,3 (d)	4,3 (d)
$CHCl_3$	- 1,67	- 0,1170	- 10,8384	1,71x10 ⁸	6,67x10 ⁷	4,18x10 ⁷	---
$BrCH_2CH_2Br$	- 1,52	- 1,0850	- 11,2233	5,97x10 ⁹	4,57x10 ⁹	4,39x10 ⁹	7,79x10 ⁹
CCl_4	- 0,78	- 0,6283	- 10,9871	----	1,01x10 ¹⁰	1,00x10 ¹⁰	
CBr_4	- 0,49	- 1,6740	- 11,0932	3,23x10 ¹⁰	1,66x10 ¹⁰	1,28x10 ¹⁰	
				4,48x10 ¹⁰	4,08x10 ¹⁰	5,06x10 ¹⁰	5,03x10 ¹⁰

(a) Valores calculados en el presente trabajo de Tesis. (b) Potencial electroquímico de reducción vs ECS de los quenchers usados (42).

(c) Valores calculados en el presente trabajo. Geometrías optimizadas y cálculos de energía por PM3 (10), (11).

(d) Constante dieléctrica (ϵ , 298 K) (40).

Complementariamente se estudió la dependencia con la temperatura de la constante de quenching (K_Q) para una solución de **2**, usándose como quencher al CCl_4 . Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla -18.

Tabla -18. Efecto de la temperatura sobre las K_Q para **2** usando CCl_4 como quencher.

$K_Q \times 10^{10}$ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}$)	0.707	1.00	1.66
T (K)	283	288	298

Los resultados presentados en la Tabla -18 muestran que se produce un ligero aumento de la K_Q con el aumento la temperatura en el sistema, comportamiento esperado tal cual se indicó anteriormente (ecuación [8]).

Paralelamente se determinaron los valores de las constantes de Stern-Volmer (K_{sv}) y se calcularon los valores de la constantes de quenching (K_Q) al estudiarse el quencheo de emisión fluorescente de los siguientes derivados del carbazol:

N-metil carbazol (N-MeCA), 3-cloro carbazol (3-CICA), 3,6-dibromo carbazol (3,6-di bromoCA, N-fenil carbazol (N-PhCA) y N-vinil carbazol (N-viCA) en EtOH, siendo la concentración de las soluciones igual a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. El quencher seleccionado para realizar dichos estudios fue el CCl_4 . Al representarse gráficamente la ecuación de Stern-Volmer [4] (I_0 / I vs $[Q]$) se verificó la linealidad predicha por dicha ecuación y por aplicación del método de cuadrados mínimos se optimizaron las rectas y de los valores de las pendientes de dichas rectas se obtuvieron los valores de las constantes de Stern-Volmer (K_{sv}). Dichos valores se presentan en la Tabla -19.

Tabla -19. Constantes de Stern-Volmer (K_{sv}).

D ^(a)	N-MeCA	N-PhCA	N-viCA	3-CICA	3,6-diBrCA
$K_{sv} (M^{-1})$ ^(b)	341,6	81,2	71,2	270,0	158,5

^(a) Donores de electrones; ^(b) Valores determinados a 298 K.

A continuación se calcularon los valores de las constantes de quenching (K_Q) para todos los sustratos antes mencionados a partir de los valores de las constantes de Stern-Volmer (K_{sv}) (ver Tabla -19), haciendo uso de la ecuación [5]. En la Tabla -20 se presentan los valores de K_Q para los sistemas antes mencionados conjuntamente con los valores de los tiempos de vida del estado electrónico excitado singulete (τ_o) (9):

Tabla -20. Constantes de Quenching (K_Q) y valores medidos de τ_o .

D ^(a)	τ_o (nseg)	$K_Q(M^{-1})$
N-MeCA	15,2	$2,25 \times 10^{10}$
N-PhCA	15,6	$5,21 \times 10^9$
N-viCA	15,3	$4,65 \times 10^9$
3-CICA	35,0	$7,71 \times 10^9$
3,6-diBrCA	47,0	$3,37 \times 10^9$

^(a) Donores de electrones.

Cabe agregar que tambien fueron seleccionados los siguientes derivados del carbazol: 1-nitro-carbazol, 3-nitro-carbazol, N-etil-2-hidroxi carbazol y N-etil-3-amino carbazol con el objeto de determinar los valores de K_Q . Cuando se llevó a cabo el estudio del proceso de quencheo para las soluciones etanólicas del 1-nitro carbazol

y del 3-nitro carbazol, respectivamente, empleando al CCl_4 como quencher, se observó que la emisión fluorescente de dichos fluoróforos no eran quencheadas por el agregado de CCl_4 , lo que sería atribuible al hecho de que la presencia de un grupo nitro en la estructura carbazólica, tratándose éste de un grupo fuertemente desactivante, disminuiría la capacidad donora de electrones de los mismos. Este resultado avalaría el modelo propuesto para explicar la interacción entre los carbazoles electrónicamente excitados y los halometanos en el que jugaría un papel fundamental la formación real de una unidad estable donador-aceptor con un cierto carácter iónico $[\text{HCA}^* \dots \text{CCl}_4 \longleftrightarrow \text{HCA}^{\delta+} \dots \text{CCl}_4^{\delta-}]$. El menor valor del potencial de oxidación medido experimentalmente para estos carbazoles (1-nitro carbazol $E_{\text{ox}} = 1,50$ volt vs ECS y 3-nitro carbazol $E_{\text{ox}} = 1,51$ volt vs ECS (38)) comparado con los correspondientes a los demás carbazoles estudiados en el presente trabajo estaría también de acuerdo con los resultados obtenidos. Cuando se emplearon los N-etil-2-hidroxi carbazol y N-etil-3-amino carbazol no fue posible llevar a cabo el estudio del proceso de quenching debido a la inestabilidad química de los mismos ya que al intentarse la purificación de la droga comercial (Aldrich) por diferentes técnicas cromatográficas, resultó imposible la separación de un producto de pureza aceptable para poder realizar este tipo de estudios.

Complementariamente a los estudios realizados usando espectroscopía electrónica de absorción, emisión y excitación para carbazoles en solución líquida, a diferentes temperaturas, se realizaron medidas del comportamiento espectroscópico cuando el fluoróforo se encuentra como sólido en un medio rígido heterogéneo, ya sea fijado sobre un soporte (alumina, sílica gel o papel) o bien directamente como sólido pulverulento (polvos). Se estudiaron, dada la disponibilidad instrumental, solamente los espectros electrónicos de emisión y excitación fluorescentes.

El espectro de emisión fluorescente del carbazol sólido se parece al espectro de emisión obtenido cuando se emplearon soluciones de éste de alta concentración

(iguales o mayores que 1×10^{-3} mol.dm⁻³). Algo semejante se observa al comparar los espectros de excitación.

De la misma manera, al comparar los espectros de emisión fluorescente del N-acetil carbazol y del N-benzoil carbazol, se observó una analogía semejante entre las nuevas señales observadas para soluciones con altas concentraciones de N-acil carbazol y el espectro del sólido correspondiente.

Cuando se realizó una comparación análoga usando el N-metil carbazol, no sólomente no observaron nuevas señales correspondientes a formas exciméricas y/o CTC-agregados en los espectros obtenidos a partir de soluciones líquidas con alta concentración de los sustratos, sino que además los espectros de emisión correspondientes a las muestras sólidas resultaron similares a los característicos de las especies monoméricas presentes en soluciones líquidas diluidas.

Para una mejor comprensión del fenómeno observado efectuamos una búsqueda bibliográfica tendiente a encontrar (de existir) en la literatura trabajos de espectroscopía de Rayos X de estas sustancias que dieran información acerca de la posible interacción intermolecular cuando las mismas se encuentran en estado sólido (en particular por limitaciones de la técnica, este debe ser cristalino).

La información obtenida nos permite concluir que en el caso concreto del N-etil carbazol, Yosuda *et al.* (43) informaron que no encuentran en el cristal un ordenamiento tal que permita que pares de moléculas vecinas interactúen con superposición de las nubes electrónicas de tipo π . Una geometría similar (estructuras no orientadas en planos paralelos) describen para el N-isopropil carbazol (44). Por su parte para el carbazol, Reppart (45) describe un ordenamiento estructural y una interacción neta entre pares de moléculas ubicadas en planos paralelos y superpuestos, con distancias cortas, fijas y medidas, que permite suponer, si bien los autores no lo dicen, una concreta interacción electrónica-orbital de los sistemas π . Este tipo de interacción orbital ha sido descripta en estudios

cristalográficos realizados sobre polímeros carbazólicos en los que en su estructura final quedan enfrentados y cercanos, en planos paralelos, unidades residuales "colgantes" de tipo carbazol (46).

Si bien el N-metil carbazol no ha sido descripto así como tampoco el N-acetil ni el N-benzoíl carbazol, la extrapolación de los resultados descriptos permiten proponer, una vez más, que a alta concentración del compuesto carbazólico en solución líquida, se formarían unidades de tipo agregado o CTC que si bien, su espectro de absorción UV es similar al del carbazol correspondiente monomérico, su espectro de emisión y excitación ponen de manifiesto su presencia. Así como se verá más adelante, su presencia también se evidencia por la menor reactividad fotoquímica que muestran estas soluciones cuando se aumenta la concentración del sustrato.

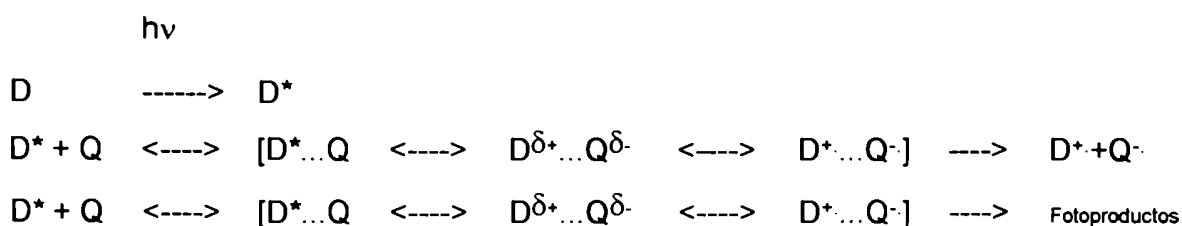
CAPITULO II

TRANSFERENCIA ELECTRONICA FOTOINDUCIDA

|
|
|
|
|
|
|
|
|

Aplicación de los modelos de Rehm-Weller-Gibbs y de Marcus-Hush.

Los resultados obtenidos al estudiar el quencheo de la emisión fluorescente de **1**, **2** y **3** por los halometanos, nos llevaron a proponer la formación de un excíplete en el que se produciría una parcial transferencia de carga entre el fluoróforo y el quencher. Teniendo en cuenta además la fotorreactividad mostrada por estos sustratos cuando fueron irradiados en presencia de los mismos quenchers en los estudios fotoquímicos realizados a escala preparativa (formación de derivados clorados y bromados del carbazol (ver Capítulo III)), parece lógico proponer que tanto el quencheo estudiado como la reacción fotoquímica observada ocurren por un mecanismo de transferencia electrónica fotoinducido:



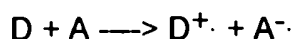
actuando, como ya se mencionó antes, los sustratos **1**, **2** y **3** en su estado electrónico excitado como donores de electrones (D) y los halometanos (quenchers, Q) en su estado electrónico fundamental como aceptores de electrones (A).

La factibilidad termodinámica de un proceso de transferencia de electrones intermolecular (bimolecular) entre un par de moléculas D y A puede evaluarse *a priori* haciendo uso de modelos matemáticos para lo cual se requiere conocer ciertos parámetros propios de las especies D y A.

Una forma de evaluar esta posibilidad es calculando la variación de la energía libre standard de Gibbs ($\Delta G^0(TE)$) que acompaña al proceso de transferencia del

electrón (41). Como es sabido cuando el valor de $\Delta G^0(\text{TE})$ es menor que cero esto indica que la reacción de transferencia electrónica fotoinducida es termodinámicamente factible.

Partiendo del modelo más simple, para la transferencia electrónica bimolecular entre las especies D y A en el estado electrónico fundamental y ambas en fase gaseosa:



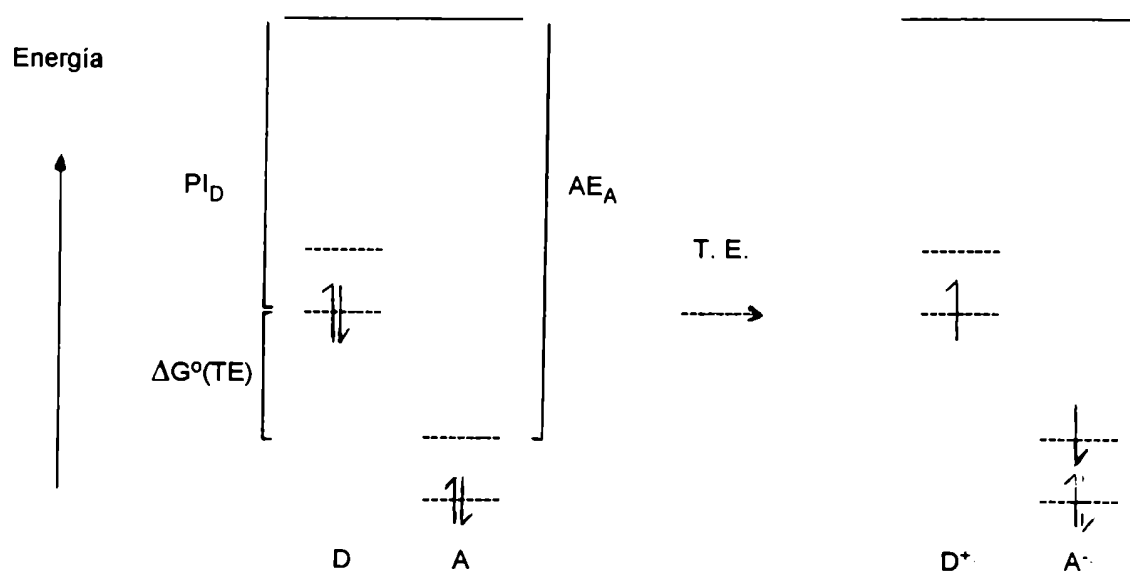
el valor de $\Delta G^0(\text{TE})$ está dado por la siguiente expresión:

$$\Delta G^0(\text{TE}) = \text{PI}_\text{D} - \text{AE}_\text{A} \quad [11]$$

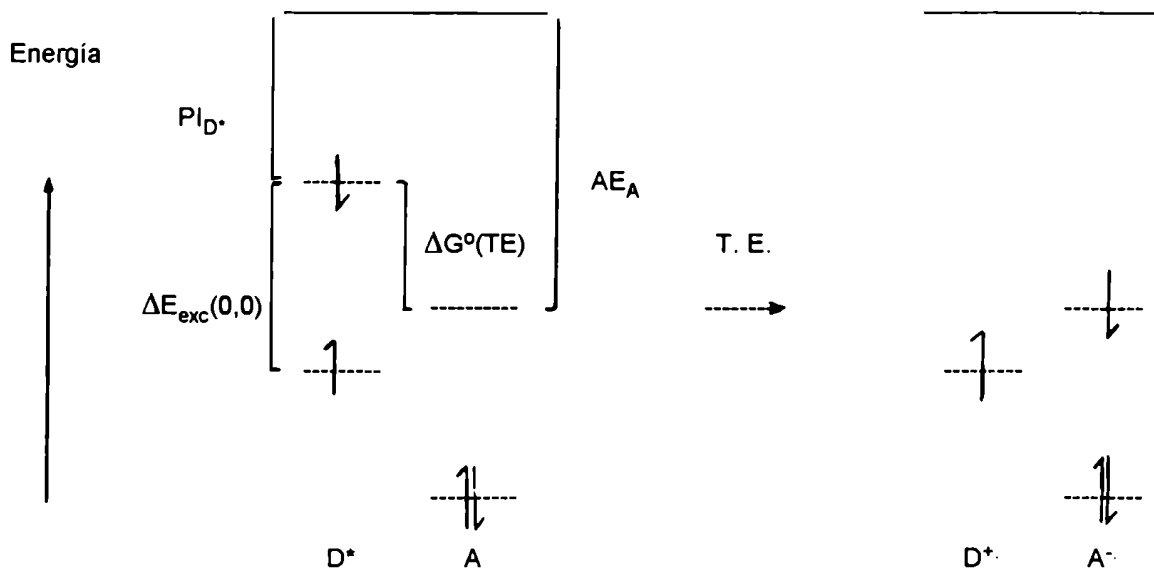
donde PI_D es el potencial de ionización del donador (D) y AE_A es la afinidad electrónica del aceptor (A), cuyos valores se estiman a partir de las energías del HOMO y del LUMO del donador y del aceptor, respectivamente, como se puede observar en los diagramas simplificados de orbitales moleculares que se muestran en la Figura -28:

Figura -28. Diagramas de energía para la transferencia electrónica.

(a) Transferencia electrónica entre especies en el estado electrónico fundamental:



(b) Transferencia electrónica fotoinducida.



Cuando uno de los sustratos, por ejemplo el donador, se encuentra en su estado electrónico excitado (D^*), la expresión [11] que permite calcular $\Delta G^0(TE)$ es de la forma:

$$\Delta G^0(TE) = PI_{D^*} - AE_A = PI_D - AE_A - \Delta E_{exc}(0,0) \quad [12]$$

donde $\Delta E_{exc}(0,0)$ es la energía necesaria para excitar al donador a su primer estado electrónico excitado, como se puede observar en la Figura -28(b). En este caso cabe destacar que, la absorción de luz de una dada longitud de onda modifica el potencial de ionización de la especie electrónicamente excitada (PI_{D^*}) ya que ahora PI_{D^*} es menor que el PI_D tal cual se expresa en [13]:

$$PI_{D^*} = PI_D - \Delta E_{exc}(0,0) \quad [13]$$

y se muestra en la Figura -28(b). De esta manera queda modificada la capacidad donora de electrones de la especie D respecto de la misma en su estado electrónico fundamental.

Cuando la transferencia electrónica fotoinducida ocurre en fase condensada (en solución), la expresión [12] se modifica por el agregado de dos nuevos términos que tienen en cuenta (i) las interacciones culómbicas entre los dos iones radicales primarios que se forman dentro de la caja del solvente luego de ocurrida la transferencia electrónica ($D^+ \dots A^-$), y (ii) el proceso de solvatación del par iónico radical formado. De esta manera, incorporando ambos efectos estabilizantes a la expresión [12] (47, 48), se obtiene la ecuación [14]:

$$\Delta G^0(TE) = PI_D - AE_A - \Delta E_{exc}(0,0) - \underbrace{e^2 / 2 \cdot (1/r_D + 1/r_A)}_{\text{efecto de solvatación}} \cdot (1 - 1/\epsilon) - \underbrace{e^2 / \epsilon \cdot d}_{\text{interacción Culómbica}} \quad [14]$$

donde r_D y r_A son los radios del donador y del aceptor, respectivamente, ϵ es la constante dieléctrica del solvente y d es la distancia entre los iones. Por otra parte, es sabido que el potencial de ionización del donador (PI_D) y la afinidad electrónica del aceptor (AE_A) están relacionadas con sus respectivos potenciales de óxido - reducción (47) y con las energías de solvatación del catión radical $\Delta G(D^+)$ y del anión radical $\Delta G(A^-)$ (47) según se indican en las siguientes expresiones:

$$PI_D = E(D^+/D) - \Delta G(D^+) \quad [15]$$

$$AE_A = E(A/A^-) - \Delta G(A^-) \quad [16]$$

$$\Delta G(D^+) + \Delta G(A^-) = - e^2 / 2 \cdot (1/r_D + 1/r_A) \cdot (1 - 1/\epsilon) \quad [17]$$

donde $E(D/D^+)$ y $E(A/A^-)$ son los potenciales electroquímicos de oxidación del donador y de reducción del aceptor, respectivamente. De ahora en más, dichos

potenciales de óxido-reducción se indicaran: $E_{ox}(D)$ para el donador de electrones (D) y $E_{red}(A)$ para el aceptor de electrones (A).

Combinando las ecuaciones [14], [15], [16] y [17] se obtiene una expresión denominada ecuación de Rehm-Weller (48) que permite determinar la factibilidad termodinámica de la reacción de transferencia de electrones fotoinducida en solución líquida, debiéndose conocer para este ejemplo la energía de excitación del donor y los potenciales de óxido-reducción del donor y del aceptor, respectivamente:

$$\Delta G^0(TE) \text{ (Kcal/mol)} = 23,06 \cdot (E_{ox}(D) - E_{red}(A) - e^2 / \epsilon \cdot d) - \Delta E_{exc}(0,0) \quad [18]$$

En la deducción de la ecuación de Rehm - Weller [18] es necesario asumir que la geometría del estado electrónico excitado del donor de electrones (D) no difiere significativamente de la del estado electrónico fundamental del mismo y que la variación de la entropía asociada a la formación del par ión-radical a partir de los reactivos (donor en su estado electrónico excitado y aceptor en su estado electrónico fundamental) es despreciable. Además, cuando se trabaja con solventes que poseen un valor alto de constante dieléctrica, favoreciéndose en ellos la separación de los iones-radicales formados de sus propios campos coulómicos, el término asociado a la estabilización del sistema por interacción coulombica es despreciable y la ecuación [18] se simplifica a:

$$\Delta G^0(TE) \text{ (Kcal/mol)} = 23,06 \cdot (E_{ox}(D) - E_{red}(A)) - \Delta E_{exc}(0,0) \quad [19]$$

En el presente trabajo de tesis se ha evaluado la factibilidad termodinámica de la reacción de transferencia electrónica fotoinducida entre el carbazol y diversos quenchers (CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CCl_4 , $CHBr_3$, CBr_4 , $BrCH_2CH_2Br$) en solventes de diferente polaridad (MeCN, EtOH, iso-PrOH, ter-BuOH) empleando la ecuación de

Rehm-Weller en su forma aproximada [18]. Los valores calculados de $\Delta G^0(\text{TE})$ se presentan en la Tabla -21.

Como se ve en la Tabla -21, los valores calculados de $\Delta G^0(\text{TE})$ asociados al proceso de transferencia electrónica fotoinducida entre el carbazol y los quenchers usados indican que dicho proceso es termodinámicamente factible y en todos los casos es exergónico ($\Delta G^0(\text{TE}) < 0$). Además, comparando los valores calculados de $\Delta G^0(\text{TE})$ con los valores obtenidos de las constantes de quenching de fluorescencia (K_Q) (ver Tabla -10) se observa que hay una buena correlación entre ellos, es decir, que a medida que los valores de $\Delta G^0(\text{TE})$ son menores (más negativos; proceso de transferencia electrónica más exergónico), los valores de K_Q aumentan hasta alcanzar el valor máximo posible, correspondiendo éste a la constante de velocidad difusional (K_{diff}) en un solvente dado. Dichos resultados están de acuerdo con lo esperado para un proceso de quencheo producido por transferencia electrónica fotoinducida (41), (47), (48), como puede observarse en la Figura -29.

De acuerdo al modelo de Kikuchi (49), los mecanismos de transferencia de electrones fotoinducidos pueden clasificarse según sus valores de $\Delta G^0(\text{TE})$, calculados a partir de la relación de Rehm - Weller [19] de la siguiente manera:

(i) valores de $\Delta G^0(\text{TE}) > 9,22 \text{ Kcal/mol}$, corresponden a la región de la curva descrita por la relación [19] donde el proceso de transferencia electrónica fotoinducida es altamente endotérmico y en consecuencia resulta difícil que el fluoróforo (donor de electrones en su estado electrónico excitado, D^*) y el quencher (aceptor de electrones en su estado electrónico fundamental, A) puedan interaccionar entre ellos directamente para formar un "estado de encuentro molecular". Sumado a esto, se debe tener en cuenta que el quencheo del fluoróforo por el quencher no ocurre debido a que la interacción entre ellos (formación de excíplete) es muy débil aún en el caso de alcanzar el estado de contacto molecular.

Tabla -21. Valores de $\Delta G^0(\text{TE})$ calculado para el carbazol ^(a).

Solvente	Quencher	$-E_{\text{red}}(\text{A})$	$\Delta E_{\text{exc}}(0,0) (\text{D})$	$\Delta G^0(\text{TE})^{(a)}$	$\log(K_Q)^{(b)}$
		(volt vs ECS) ^(c)	(Kcal / mol)	(Kcal / mol)	
MeCN	CH ₂ Cl ₂	2,33	82,8	-2,3	---
	CHCl ₃	1,67		-17,5	8,91
	BrCH ₂ CH ₂ Br	1,52		-21,0	---
	CCl ₄	0,78		-38,1	10,31
	CHBr ₃	0,64		-41,3	10,31
	CBr ₄	0,30		-49,1	10,71
EtOH	CH ₂ Cl ₂		82,6	-2,1	7,86
	CHCl ₃			-17,3	8,84
	BrCH ₂ CH ₂ Br			-20,8	10,05
	CCl ₄			-37,9	10,21
	CHBr ₃			-41,1	10,31
	CBr ₄			-48,9	10,72

Tabla -21. Continuación.

Solvente	Quencher	$-E_{\text{red}}(\text{A})$ (volt vs ECS) ^(c)	$\Delta E_{\text{exc}}(0,0) (\text{D})$ (Kcal / mol)	$\Delta G^0(\text{TE})^{(a)}$ (Kcal / mol)	$\log(K_Q)^{(b)}$
iso-PrOH	CH ₂ Cl ₂	2,33	82,9	-2,4	7,86
	CHCl ₃	1,67		-17,6	8,82
	BrCH ₂ CH ₂ Br	1,52		-21,1	—
	CCl ₄	0,78		-38,2	10,13
	CHBr ₃	0,64		-41,4	10,27
	CBr ₄	0,30		-49,2	10,68
ter-BuOH	CH ₂ Cl ₂		82,9	-2,4	—
	CHCl ₃			-17,6	8,82
	BrCH ₂ CH ₂ Br			-21,1	9,97
	CCl ₄			-38,2	10,05
	CHBr ₃			-41,4	10,27
	CBr ₄			-49,2	10,69

^(a) Cálculos efectuados usando la ecuación [19], D = carbazol; A = halometanos (quenchers);

$E_{\text{ox}}(\text{D}) = + 1,16$ volt vs ECS (38). ^(b) Valores experimentales determinados en este trabajo de Tesis.

^(c) referencia (42)

(ii) Valores de $\Delta G^0(\text{TE})$ comprendidos entre 9,22 y -9,22 Kcal/mol: el proceso de quenching es inducido por la previa formación del exciplete siendo ésta la etapa primaria determinante de la velocidad de dicho proceso. Además, la transferencia electrónica fotoinducida de tipo "outer-sphere" no es demasiado rápida como para competir con la formación del exciplete, debido a que el valor absoluto de $\Delta G^0(\text{TE})$ está aún alejado del valor de la energía de reorganización del sistema (λ). Además, si la formación del exciplete es exotérmica el valor de K_Q se aproxima al valor límite de la constante difusional (K_{dif}) en un solvente dado. Contrariamente, si la formación del exciplete es endotérmica, K_Q puede decrecer exponencialmente con el aumento de $\Delta G^0(\text{TE})$.

(iii) Valores de $\Delta G^0(\text{TE})$ comprendidos entre -9,22 y -46,12 Kcal/mol: zona definida como intermedia, el proceso de quenching es debido a la rápida transferencia electrónica de tipo "outer-sphere" y en consecuencia el valor de K_Q es del orden de la constante difusional (K_{dif}), ya que el valor absoluto de $\Delta G^0(\text{TE})$ se aproxima al valor de λ .

(iv) Valores de $\Delta G^0(\text{TE}) < -46,12$ Kcal/mol: corresponden a la zona altamente exergónico. El proceso de transferencia electrónica fotoinducido de tipo "outer-sphere" para producir los pares ión-radical en su estado electrónico fundamental no sería lo suficientemente rápido como para que la K_Q de dicho proceso sea del orden de la constante difusional. Sin embargo, tres etapas diferentes de quencheo son propuestas como posibles en esta zona: (a) transferencia electrónica de tipo "outer - sphere" capaz de producir los pares de iones-radicales aún en su estado electrónico excitado, (b) formación de un exciplete como etapa determinante de la velocidad del proceso el que resulta de la superposición energética (o mezclado) del estado electrónico excitado del exciplete y el estado excitado del par ión-radical. Esto es factible cuando la diferencia de energía de dichos estados es menor que 9,22 Kcal / mol y (c) formación de un estado electrónico de contacto entre el fluoróforo excitado

y el quencher seguida de una rápida desactivación hasta alcanzar su estado electrónico de menor energía donde puede ocurrir aún una transferencia de carga neta.

En la figura -29 se indica con línea punteada el valor de $\Delta G^0(\text{TE}) = -9,22 \text{ Kcal / mol}$ el que se conoce como "switch over" del mecanismo de quenching (49). A valores de $\Delta G^0(\text{TE}) > -9,22 \text{ Kcal / mol}$, si bien el proceso de transferencia de electrones sigue siendo factible desde el punto de vista termodinámico ($\Delta G^0(\text{TE}) < 0$) y exergónico, la etapa primaria de dicho proceso sería la formación del exciplete entre el carbazol y el quencher (CH_2Cl_2) debido a que la superposición desde el punto de vista de la energía entre el estado electrónico excitado del exciplete y el estado electrónico del par ión-radical es pequeña permitiendo un mezclado de estos estados. Los procesos de desactivación del exciplete por vías no emisivas, del tipo conversión interna ($^1(\text{D}\dots\text{A})^* \longrightarrow \text{D} + \text{A}$) y cruce intersistemas ($^1(\text{D}\dots\text{A})^* \longrightarrow ^3(\text{D}\dots\text{A})^*$) que compiten con el proceso de desactivación fluorescente del exciplete, son importantes y reducen la posibilidad de formación del par ión- radical, traduciéndose esto en una disminución de la eficacia del proceso de transferencia electrónica : $\text{D}^* + \text{A} \longleftrightarrow (\text{D}^{\delta+}\dots\text{A}^{\delta-}) \longrightarrow \text{D}^{\cdot+} + \text{A}^{\cdot-}$. Cuando los valores calculados de $\Delta G^0(\text{TE})$ se encuentran entre -11,5 y -35 Kcal/mol la etapa determinante del proceso de transferencia electrónica es debida a la formación de un complejo de transferencia de carga (exciplete) entre el carbazol en su estado electrónico excitado y los quenchers ($\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, CHCl_3 , CCl_4 , CHBr_3 , CBr_4) en su estado electrónico fundamental, seguida de una rápida desactivación con una eficiente formación de los iones-radicales ($\text{D}^{\cdot+}; \text{A}^{\cdot-}$) la que compite ahora efectivamente con el proceso de desactivación no emisivo del exciplete.

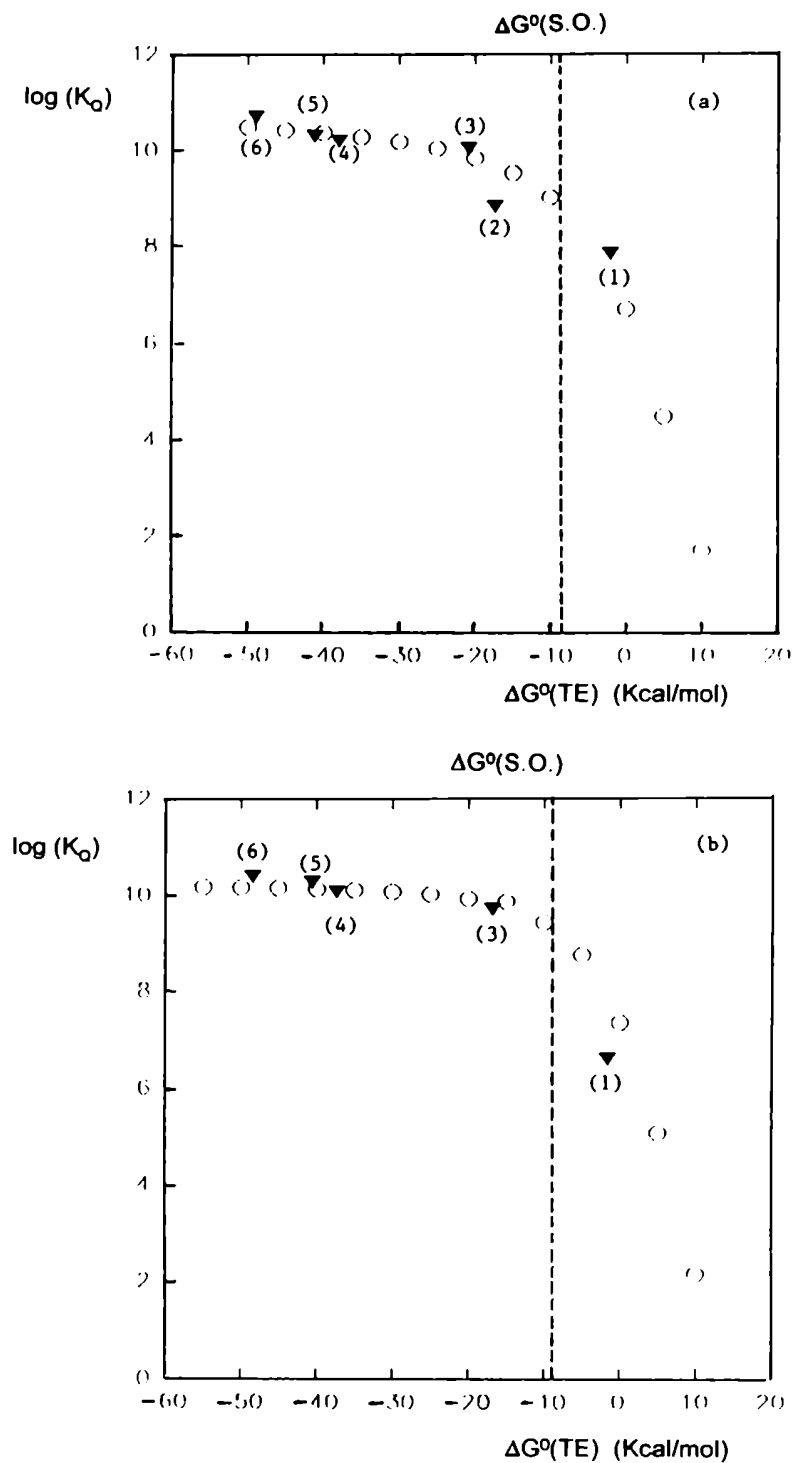


Figura -29. $\log(K_O)$ vs $\Delta G^\circ(\text{TE})$ para el carbazol: (a) en EtOH y (b) en iso-PrOH. (▼) Valores experimentales; (○) Valores calculados haciendo uso de las ecuaciones [20] y [21]. (1) CH_2Cl_2 ; (2) $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$; (3) CHCl_3 ; (4) CCl_4 ; (5) CHBr_3 ; (6) CBr_4 .

Esta descripción se ajusta al proceso de quenching del estado electrónico excitado del donador por los quenchers antes mencionados, conocido como proceso de transferencia electrónica de tipo "outer-sphere". En estos casos alcanza la constante de quenching (K_Q) el valor límite que corresponde a la constante difusional (47).

Paralelamente, se calcularon las curvas teóricas de $\log (K_Q)_{\text{teor}}$ vs $\Delta G^0(\text{TE})_{\text{teor}}$ las que también se presentan en las Figuras -29(a) y -29(b). Estos cálculos se realizaron de la siguiente manera: en una primera etapa se definió arbitrariamente el rango dinámico de los valores de $\Delta G^0(\text{TE})_{\text{teor}}$ (+10 y -50 Kcal / mol) y a continuación, se calcularon los valores de la energía de activación $\Delta G^\#_{\text{teor}}$ del proceso de transferencia electrónica fotoinducido a partir de la relación de energías de Rehm - Weller y haciendo uso de la expresión [20]:

$$\Delta G^\# = \Delta G^0(\text{TE}) / 2 + [(\Delta G^0(\text{TE}))^2 / 4 + (\Delta G^\#(0))^2]^{1/2} \quad [20]$$

donde $\Delta G^0(\text{TE})$ es la diferencia de energía asociada a dicho proceso y $\Delta G^\#(0)$ es la barrera intrínseca que representa a la energía de activación cuando el proceso de transferencia electrónica fotoinducida es isoenergético ($\Delta G^\# = \Delta G^\#(0)$ cuando $\Delta G^0(\text{TE}) = 0$). Cabe agregar que el valor de $\Delta G^\#(0)$ se lo determina también experimentalmente según una metodología que se indicará más adelante. Con los valores calculados de $\Delta G^\#_{\text{teor}}$ se procedió a calcular los valores teóricos de K_Q (teor) , haciendo uso de la ecuación [21]:

$$1 / K_Q = 1 / K_{\text{dif}} + Z^{-1} \cdot 10^{\Delta G^\# / 2,303 \cdot RT} \quad [21]$$

donde $K_Q(\text{teor})$ es la constante de velocidad del proceso bimolecular de transferencia electrónica siendo este el parámetro que se quiere calcular, K_{dif} es la constante

difusional en un solvente dado cuyos valores están indicados en la Tabla -8 (ver Capítulo I), Z es la frecuencia de colisión que se estima igual a $1,0 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}$ y los otros son parámetros convencionales.

Finalmente, a partir de los valores de $\Delta G^0(\text{TE})_{\text{teor}}$ seleccionados y con los valores calculados de $K_Q(\text{teor})$ se procedió a graficar la curva teórica de $\log(K_Q)_{\text{teor}}$ vs $\Delta G^0(\text{TE})_{\text{teor}}$, las que se muestran en las Figuras -29(a) y -29(b) (ver página 129).

La determinación del valor de la barrera intrínseca $(\Delta G^\#(0))_{\text{teor}}$ asociado al proceso de transferencia electrónica estudiado se llevó a cabo de la siguiente manera: haciendo uso de la ecuación [20] donde se muestra la relación no lineal que existe entre la energía de activación $\Delta G^\#$ y $\Delta G^0(\text{TE})$ y además, sabiendo que $\Delta G^0(\text{TE})$ se puede expresar en términos de $E_{\text{ox}}(\text{D})$, $E_{\text{red}}(\text{A})$ y $\Delta E_{\text{exc}}(0,0)$ (ecuación [19]), se combinaron las ecuaciones [19] y [20] obteniéndose la expresión [22]:

$$\Delta G^\# + 23,06 \cdot E_{\text{red}}(\text{A}) = 23,06 \cdot E_{\text{ox}}(\text{D}) - \Delta E_{\text{exc}}(0,0) + (\Delta G^\#(0))^2 / \Delta G^\# \quad [22]$$

la que resulta ser una relación lineal entre los términos $(\Delta G^\# + 23,06 \cdot E_{\text{red}}(\text{A}))$ y $(\Delta G^\#)^{-1}$. Para trazar la recta descrita por la ecuación [22] se calcularon los valores de $\Delta G^\#$ a partir de los valores de K_Q determinados experimentalmente en el presente trabajo, en solventes de diferente polaridad (MeCN, EtOH, iso-PrOH), tomándose los valores de $E_{\text{red}}(\text{A})$ de la literatura (42). De esta manera se pudo obtener el valor de $\Delta G^\#(0)$ ya que por medio del método de cuadrados mínimos se obtuvo el valor óptimo de la pendiente de la recta descrita por la ecuación [22] en cada uno de los solventes antes mencionados. Con estos valores de $\Delta G^\#(0)$ y haciendo uso de las ecuaciones [20] y [21] se calcularon los valores de $K_Q(\text{teor})$. Además, de acuerdo a la teoría de Marcus (50), (51) los valores obtenidos de $\Delta G^\#(0)$ están directamente relacionados con la llamada energía de reorganización del sistema (λ) a través de la expresión [23]:

$$\Delta G^\#(0) = (\lambda_i + \lambda_o) / 4 = \lambda / 4 \quad [23]$$

donde λ_i es la energía de reorganización de la esfera de coordinación interna (inner - sphere), asociada con el cambio estructural de las especies involucradas y λ_o es la energía de reorganización de la esfera de coordinación externa (outer-sphere), asociado con la reorganización del solvente durante el proceso de transferencia electrónica fotoinducido. En la Tabla -22 se presentan los valores obtenidos de $\Delta G^\#(0)$ y λ para los solventes antes mencionados.

Tabla -22. Valores obtenidos de $\Delta G^\#(0)$ y λ para el carbazol en MeCN, EtOH e iso-PrOH.

Solvente	$\Delta G^\#(0)$	λ
	(Kcal / mol)	(Kcal / mol)
MeCN	5,80	23,2
EtOH	5,63	22,5
iso-PrOH	4,93	19,7

Cabe señalar que el valor de $\Delta G^\#(0)$ así obtenido es un valor promedio para la reacción en cada uno de los medios donde fue estudiada (donor de electrones: carbazol; aceptores de electrones: halometanos). De acuerdo al modelo de Marcus - Hush (52), (53), (54) se calculó para cada donador el valor teórico de la energía de reorganización de la esfera de coordinación externa (outer-sphere) λ_o , haciendo uso de la ecuación [24]:

$$\lambda_o \text{ (Kcal / mol)} = e^2 \cdot (1/n - 1/\epsilon) \cdot [(1/a_D) + (1/a_A) - 2/(a_D + a_A)] \quad [24]$$

en cada uno de los solventes de diferente polaridad utilizados, donde e es el valor de la carga del electrón, n es el índice de refracción del solvente empleado, ϵ es la constante dieléctrica del solvente empleado y a_D y a_A son los radios esféricos aproximados del donador y del aceptor, respectivamente, los que fueron calculados a partir de la ecuación [25]:

$$a (\text{\AA}) = (PM \cdot 3 / 4 \cdot \pi \cdot N_A \cdot \rho)^{1/3} \quad [25]$$

donde PM es el peso molecular de la especie química cuyo radio esférico se quiere calcular, N_A es el número de Avogadro y ρ es la densidad de dicha especie química. Con el objeto de calcular el valor λ_o promedio de la reacción estudiada en cada uno de los solventes empleados, se tomaron los valores promedios de los radios esféricos de los donores de electrones y de los aceptores de electrones, respectivamente. Dicha aproximación es válida si tenemos en cuenta que los carbazoles (**1**, **2** y **3**) son sistemas aromáticos condensados planos donde el reemplazo de H en posición 9 de la estructura carbazólica por los grupos funcionales CH_3CO y PhCO no modifican significativamente la nube π responsable de la interacción electrónica entre dichos donores de electrones y los halometanos (aceptores). La no modificación significativa de la nube π carbazólica al introducir estos sustituyentes puede verificarse tanto experimentalmente, ya que la forma y ubicación de las bandas de los espectros electrónicos de absorción de **1** y de **2** son semejantes al espectro electrónico del carbazol, como por modelado molecular (ver Capítulo VII). En los Diagramas -2(a) a -2(f) se muestran las geometrías de mínima energía calculados por el método semiempírico PM3 para los carbazoles estudiados. La aproximación geométrica usada también es válida para los halometanos ya que se trata en la mayoría de los casos de una pequeña molécula penta atómica, con un carbono central de tipo sp^3 .

En la Tabla -23 se presentan los valores promedios calculados para λ_o de acuerdo a la ecuación [24] junto con los valores experimentales obtenidos para λ según la ecuación [23].

Tabla -23. Valores experimentales de $\Delta G^\#(0)$ y calculados de λ , λ_o y λ_i para el carbazol en MeCN, EtOH, iso-PrOH y ter-BuOH.

Solvente	$\Delta G^\#(0)^{(a)}$	$\lambda^{(b)}$	$\lambda_o^{(c)}$	$\lambda_i^{(d)}$
	(Kcal/mol)	(Kcal/mol)	(Kcal/mol)	(Kcal/mol)
EtOH	5,80	23,2	12,2	8,3
MeCN	5,72	22,8	12,7	8,3
iso-PrOH	4,93	19,7	11,9	8,3
ter-BuOH	4,10	16,4	11,2	8,3

(a) Valores obtenidos a partir de resultados experimentales calculados según la ecuación [22]; (b) Valores calculados según la ecuación [23]; (c) Valores calculados según la ecuación [24]; (d) Valores calculados según la ecuación [41] (ver Capítulo VII, Modelado Molecular).

Como se ve en la Tabla -23 existe una buena correlación entre los valores calculados para λ definido como $\lambda_o + \lambda_i$ (ecuaciones [23], [24] y [25]) y aquéllos obtenidos experimentalmente a través de la barrera intrínseca $\Delta G^\#(0)$ [23]. Estos resultados indicarían nuevamente que el proceso de transferencia electrónica fotoinducida estudiado en este trabajo de Tesis se ajusta bastante bien al modelo desarrollado por Marcus-Hush (52), (53). Esta concordancia sería atribuible a la estructura aromática plana bastante rígida de los donores de electrones empleados y a la simplicidad y similitud estructural ya mencionada de los aceptores.

Complementariamente, se analizó la dependencia de la constante de quenching (K_Q) con los valores de los E_{red} (A) de los aceptores de electrones

empleados (halometanos), al trabajar en solventes de diferentes polaridad tales como EtOH e iso-PrOH. Dicha dependencia se muestra en las Figuras -30(a) y -30(b).

Como se ve en dichas figuras hay una buena correlación entre los valores determinados experimentalmente para K_Q ($\log (K_Q)$) y los potenciales electroquímicos de reducción de los aceptores usados ($E_{red}(A)$) observándose que a medida que los valores de $E_{red}(A)$ son más positivos (aumento de la capacidad oxidativa de los aceptores de electrones) los valores de $\log (K_Q)$ aumentan hasta alcanzar el valor máximo posible, correspondiendo éste a la constante de velocidad difusional (K_{diff}) en el solvente en cuestión. Además, en dichas figuras se indica con línea punteada el valor del $E_{red}(A)$ que se conoce como "switch-over" ($E(S.O.)$) del mecanismo de quenching (49). Como puede verse en las Figuras -30(a) y -30(b), los potenciales electroquímicos de reducción de la mayoría de los aceptores empleados ($CHCl_3$, $BrCH_2CH_2Br$, CCl_4 , $CHBr_3$, CBr_4) son más positivos que el valor de $E(S.O.)$ y dado que los valores de $\log (K_Q)$ se aproximan al valor de $\log (K_{diff})$, esto nos muestra que el proceso de quenching es independiente de $E_{red}(A)$ y en consecuencia la etapa determinante de la velocidad de dicho proceso es la transferencia electrónica fotoinducida de tipo "outer-sphere". Para el caso en que el aceptor es CH_2Cl_2 , cuyo $E_{red}(A)$ es menor que el $E(S.O.)$, la etapa determinante de la velocidad del proceso sería la formación del exciplete entre el donador en su estado electrónico excitado y el aceptor en su estado electrónico fundamental. Además, para hacer un estudio más completo del sistema desde el punto de vista teórico, se calcularon las curvas teóricas correspondientes las que también se muestran en las Figuras -30(a) y -30(b).

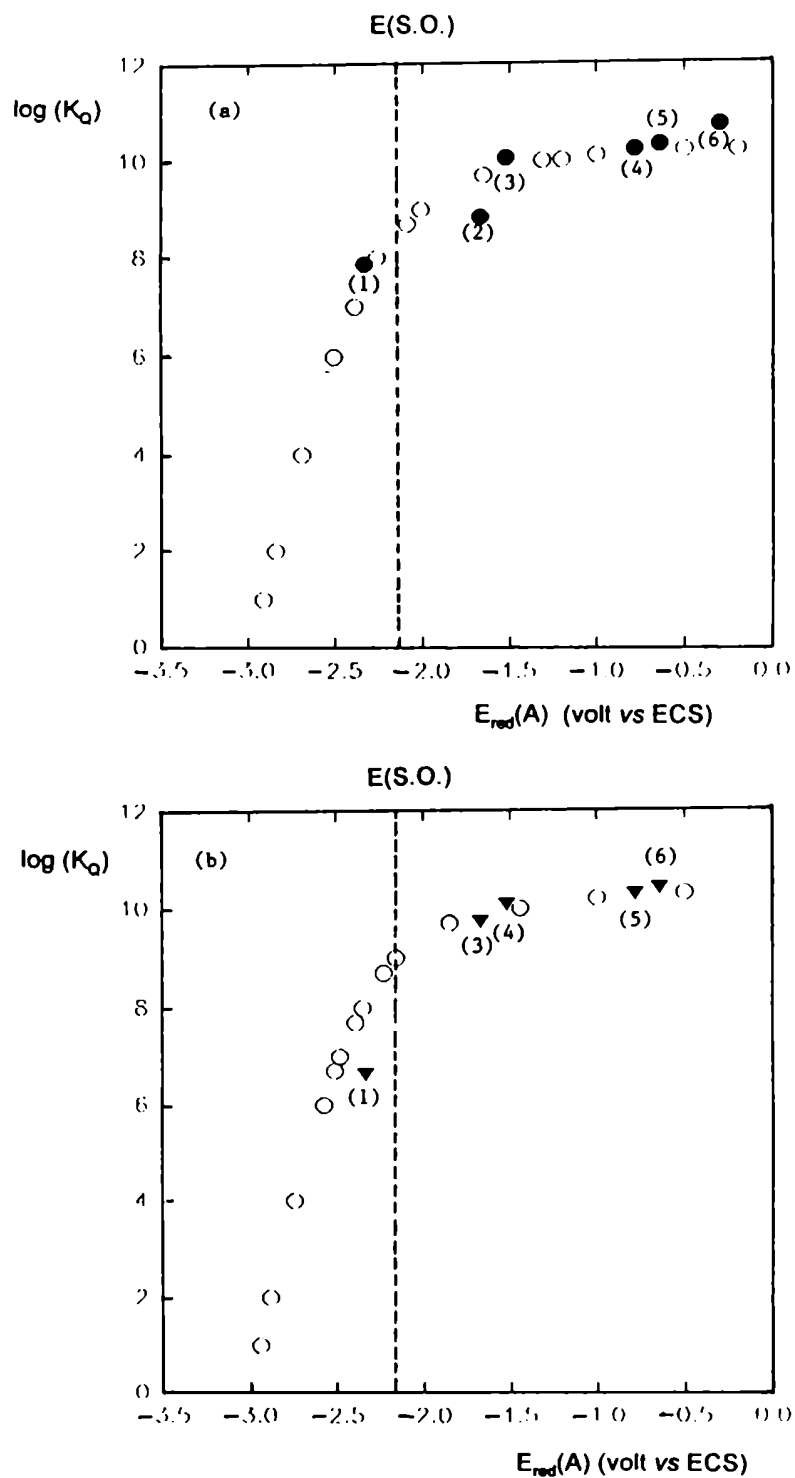


Figura -30. Log (K_Q) vs E_{red} (A) para las soluciones de 3 en: (a) EtOH y (b) iso-PrOH. (\blacktriangledown) Valores experimentales; (\circ) Valores calculados a partir de las ecuaciones [20], [21] y [26]. (1) CH_2Cl_2 ; (2) $BrCH_2CH_2Br$; (3) $CHCl_3$; (4) CCl_4 ; (5) $CHBr_3$; (6) CBr_4 .

Denominamos curva teórica a la que representa para la reacción estudiada la dependencia de $\log(K_Q)$ con $\Delta G^0(TE)$. Este gráfico resulta de tomar en cada caso arbitrariamente un rango dinámico para las variables representadas (K_Q ; $\Delta G^0(TE)$; $E_{red}(A)$) y un valor experimental promedio de $\Delta G^{\#}(0)$ como barrera intrínseca representativa de la reacción.

Para ello, en una primera etapa, se definió el rango dinámico de trabajo, seleccionándose los valores de K_Q entre 10 y $10^{10} \text{ M}^{-1}.\text{seg}^{-1}$. Luego, haciendo uso de la ecuación [21]:

$$\Delta G^{\#} = 2,303.R.T. \log [Z \cdot (1/ K_Q - 1/ K_{dif})] \quad [21]$$

donde $\Delta G^{\#}$ es la energía libre de activación asociado al proceso bimolecular de transferencia electrónica, K_{dif} es la constante de velocidad difusional máxima en un solvente dado, K_Q es la constante experimental de la velocidad del proceso de quenching, Z es la frecuencia de colisión cuyo valor se estima igual a $1,0 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}.\text{seg}^{-1}$ y el resto de las notaciones son convencionales, se calcularon los valores de $\Delta G^{\#}$ a partir de los valores de K_Q elegidos. Además, es sabido que la relación entre la diferencia de la energía de activación ($\Delta G^{\#}$) y la diferencia de energía libre del proceso de transferencia de electrones $\Delta G^0(TE)$ queda establecida a través de la ecuación de Rehm-Weller de energías de Gibbs, según se indica en la expresión [20]:

$$\Delta G^{\#} = \Delta G^0(TE)/ 2 + [(\Delta G^0(TE))^2/ 4 + (\Delta G^{\#}(0))^2]^{1/2} \quad [20]$$

Finalmente, sabiendo que $\Delta G^0(TE)$ se puede expresar en términos del $E_{ox}(D)$, $E_{red}(A)$ y $\Delta E_{exc}(0,0)$, según se describe en la ecuación [19] y combinando las ecuaciones [20] y [19] se obtiene la expresión [26]:

$$-E_{red}(A) = [\Delta G^{\#} - (\Delta G^{\#}(0)/ \Delta G^{\#}) + 23,06.E_{ox}(D) - \Delta E_{exc}(0,0)] / 23,06 \quad [26]$$

Esta última nos permite calcular los valores de $E_{red}(A)$ punto a punto, a partir de los valores calculados de ΔG^\ddagger con la ecuación [20], habiéndose fijado en cada caso el solvente empleado (EtOH e iso-PrOH) y conociéndose el valor del $E_{ox}(D)$, que en este caso corresponde al carbazol, su energía de excitación electrónica asociada a la transición (0,0) ($\Delta E_{exc}(0,0)$) y el valor de la barrera intrínseca ($\Delta G^\ddagger(0)$) en el solvente empleado.

De esta manera, con el valor calculado de $E_{red}(A)$ a partir de la ecuación [26] y calculando los valores de $\log(K_Q)$ a partir de los valores de K_Q seleccionados, se graficaron las curvas teóricas que relaciona el $\log(K_Q)$ con $E_{red}(A)$ y que como ya se mencionó antes, se presentan en las Figuras -30(a) y -30(b). Cabe agregar que el valor de la barrera intrínseca ($\Delta G^\ddagger(0)$) utilizado para realizar estos cálculos fue determinado experimentalmente empleando la metodología antes descripta. Cabe destacar finalmente, que los puntos experimentales (\blacktriangledown) presentados en las Figuras -30(a) y -30(b) se ajustan muy bien a la curva teórica calculada según el procedimiento antes mencionado, lo que nos indicaría que el modelo propuesto para describir el proceso de transferencia electrónica fotoinducido es adecuado.

Paralelamente, se ha evaluado la factibilidad termodinámica de la reacción de transferencia electrónica fotoinducida entre el N-acetil carbazol y varios quenchers (CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, $BrCH_2CH_2Br$, CCl_4 , $CHBr_3$, CBr_4) en solventes de diferente polaridad (MeCN, EtOH, iso-PrOH, ter-BuOH) empleando nuevamente la ecuación de Rehm-Weller [19]. Los valores calculados de $\Delta G^0(TE)$ se presentan en la Tabla -24.

Como se ve en la Tabla -24, los valores calculados de $\Delta G^0(TE)$ asociados a los procesos de transferencia electrónica entre el N-acetil carbazol y los quenchers mencionados, nuevamente indican que dichos procesos son termodinámicamente factibles y en todos los casos son exergónicos ($\Delta G^0(TE) < 0$), excepto cuando el quencher es CH_2Cl_2 .

Tabla -24. Valores de $\Delta G^0(\text{TE})$ para el N-acetil carbazol ^(a).

Solvente	Quencher	$-E_{\text{red}}(\text{A})$ (volt vs ECS) ^(c)	$\Delta E_{\text{exc}}(0,0)$ ^(D) (Kcal / mol)	$\Delta G^0(\text{TE})$ (Kcal / mol)	$\log(K_Q)$ ^(b)
MeCN	CH ₂ Cl ₂	2,33	83,4	+ 7,2	—
	CHCl ₃	1,67		- 8,0	8,77
	BrCH ₂ CH ₂ Br	1,52		-11,5	8,83
	CCl ₄	0,78		-28,5	10,21
	CHBr ₃	0,64		-31,7	10,47
	CBr ₄	0,30		-39,6	10,61
EtOH	CH ₂ Cl ₂		83,6	+7,0	—
	CHCl ₃			-8,2	8,71
	BrCH ₂ CH ₂ Br			-11,7	8,72
	CCl ₄			-28,7	10,01
	CHBr ₃			-31,9	10,56
	CBr ₄			-39,8	10,56

Tabla -24. Continuación.

Solvente	Quencher	$-E_{\text{red}}(\text{A})$ (volt vs ECS) ^(c)	$\Delta E_{\text{exc}}(0,0)$ ^(D) (Kcal / mol)	$\Delta G^0(\text{TE})$ (Kcal / mol)	$\log(K_Q)$ ^(b)
iso-PrOH	CH ₂ Cl ₂	2,33	83,7	+6,9	—
	CHCl ₃	1,67		-8,3	8,79
	BrCH ₂ CH ₂ Br	1,52		-11,8	8,74
	CCl ₄	0,78		-28,8	9,97
	CHBr ₃	0,64		-32,0	10,53
	CBr ₄	0,30		-39,2	10,60
ter-BuOH	CH ₂ Cl ₂		83,7	+6,9	—
	CHCl ₃			-8,3	—
	BrCH ₂ CH ₂ Br			-11,8	8,81
	CCl ₄			-28,8	9,98
	CHBr ₃			-32,0	10,38
	CBr ₄			-39,9	10,59

(a) Cálculos efectuados usando la ecuación [19]; D = N-acetil carbazol, A = halometanos (quencher); $E_{0X}(D) = + 1,16$ volt vs ECS (38). (b) Valores experimentales determinados en este trabajo de Tesis.

(c) Referencia (42).

En este caso el valor de $\Delta G^0(\text{TE})$ es mayor que cero siendo en consecuencia el proceso endergónico y poco favorable la transferencia electrónica fotoinducida. Además, como se observa en la misma tabla, a medida que el valor calculado de $\Delta G^0(\text{TE})$ es más negativo (proceso de transferencia electrónica más exergónico), los valores determinados de K_Q aumentan hasta alcanzar el valor máximo posible correspondiendo éste a la constante de velocidad difusional (K_{diff}) en un solvente dado. Dichos resultados estarían de acuerdo nuevamente con un mecanismo del tipo transferencia electrónica fotoinducido (41), (47), (48), tal cual puede verse en la Figura -31 al graficar $\log(K_Q)$ vs $\Delta G^0(\text{TE})$.

En la Figura -31 se indica con línea punteada el valor de $\Delta G^0(\text{TE})$ igual a - 9,22 Kcal/mol, ("switch-over" del mecanismo de quenching (46)), que como ya se describió en la página 124 y subsiguientes, permite clasificar los mecanismos posibles de los procesos de transferencia de electrones fotoinducidos según los valores calculados de $\Delta G^0(\text{TE})$.

Cuando los quenchers son CHCl_3 y $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, los valores calculados de $\Delta G^0(\text{TE})$ para dichos quenchers, indican que el proceso de transferencia de electrones resulta de la formación del exciplete entre el N-acetil carbazol en su estado electrónico excitado y los quenchers antes mencionados, como etapa primaria determinante de la velocidad de dicho proceso, teniendo en cuenta que en este caso la transferencia electrónica de tipo "outer-sphere" no es lo suficientemente rápida como para competir con la formación del exciplete.

Cuando los quenchers son CCl_4 , CHBr_3 , CBr_4 , los valores calculados de $\Delta G^0(\text{TE})$ para los mismos indican que el proceso de quenching se debería a un rápido proceso de transferencia de electrones de tipo "outer-sphere" ya que los valores determinados de K_Q están muy próximos al valor de la constante difusional en el solvente empleado en cada estudio.

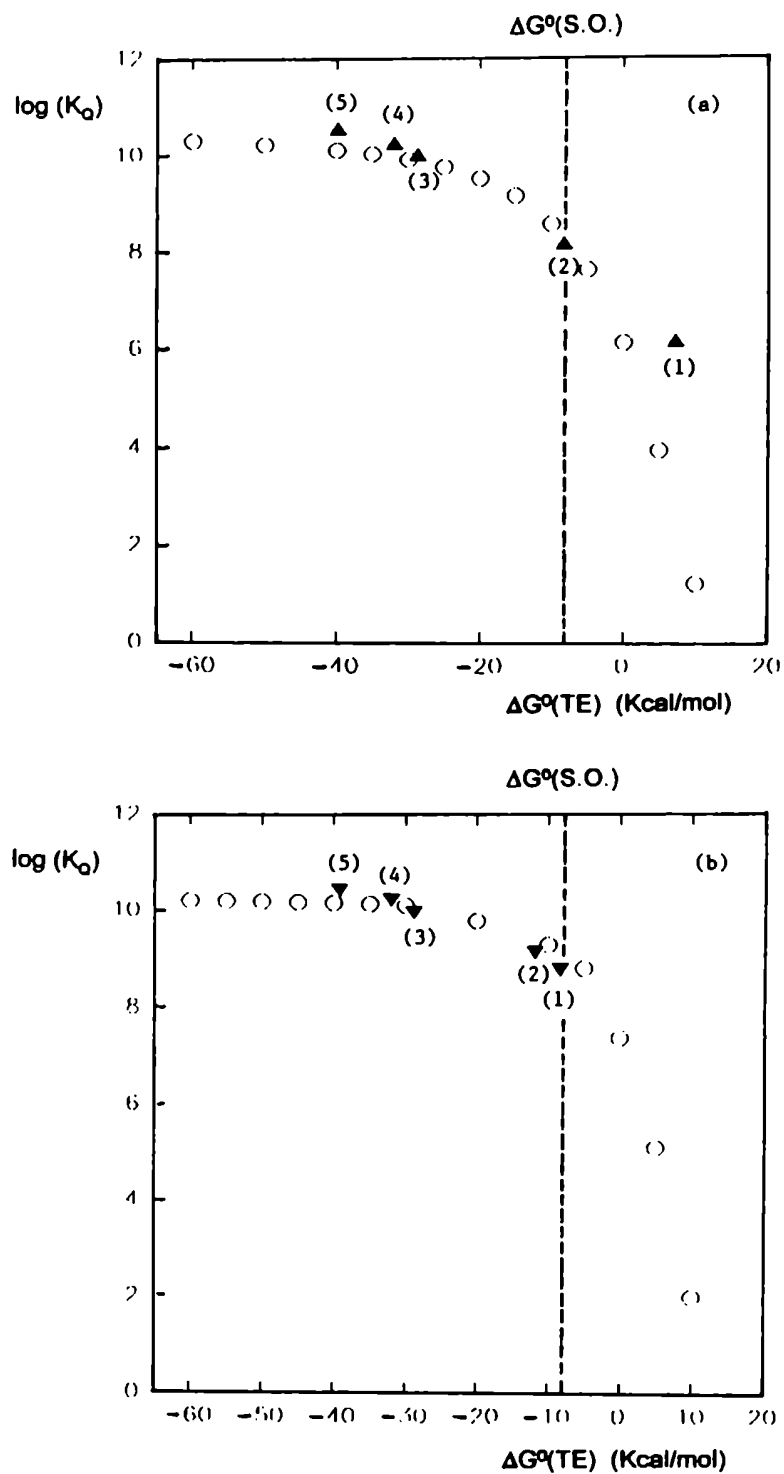


Figura -31. $\log(K_D)$ vs $\Delta G^\circ(TE)$ para el N-acetil carbazol: (a) en EtOH y (b) en iso-PrOH. (\blacktriangledown) Valores experimentales. (\circ) Valores calculados a partir de las ecuaciones [20] y [21]. (1) CHCl_3 ; (2) $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$; (3) CCl_4 ; (4) CHBr_3 ; (5) CBr_4 .

También en este caso se calcularon las curvas teóricas correspondientes al gráfico $\log(K_Q)$ vs $\Delta G^0(TE)$, las que se presentan en las Figuras -31(a) y -31(b), empleándose para ello la misma metodología de cálculo descrita en detalle para el carbazol (ver páginas 130 y subsiguientes). En este caso se definió el rango dinámico de valores de $\Delta G^0(TE)_{\text{teor}}$ comprendidos entre +10 y -50 Kcal/mol, en forma arbitraria. Se calcularon los valores de $\Delta G^{\#}_{\text{teor}}$ haciendo uso de la ecuación [20] y utilizando los valores de $\Delta G^{\#}(0)$ que se muestran en la Tabla -22*.

Tabla -22*. Valores experimentales de $\Delta G^{\#}(0)$ y valores calculados de λ , λ_o y λ_i para el N-acetil carbazol en EtOH, iso-PrOH y ter-BuOH.

Solventes	$\Delta G^{\#}(0)^{(a)}$	$\lambda^{(b)}$	$\lambda_o^{(c)}$	$\lambda_i^{(d)}$
	(Kcal/mol)	(Kcal/mol)	(Kcal/mol)	(Kcal/mol)
EtOH	5,30	21,2	11,7	10,7
iso-PrOH	4,52	18,1	11,3	10,7
ter-BuOH	4,87	19,5	10,6	10,7

(a) Valores obtenidos a partir de resultados calculados según la ecuación [22]; (b) Valores calculados según la ecuación [23]; (c) Valores calculados según la ecuación [24]; (d) Valores calculados según la ecuación [41] (ver Capítulo VII, Modelado Molecular).

Finalmente, con los valores calculados de $\Delta G^{\#}_{\text{teor}}$ se procedió a calcular los valores de $K_Q(\text{teor})$ utilizando la ecuación [21] y de esta manera, con los valores de $\Delta G^0(TE)_{\text{teor}}$ propuestos y con los valores calculados de $K_Q(\text{teor})$, expresados como $\log(K_Q)$, se trazaron las curvas teóricas (o) que se muestran en las Figuras -31(a) y -31(b).

Nuevamente, se analizó la dependencia de la constante de quenching (K_Q) con los valores de los $E_{\text{red}}(A)$ de los aceptores de electrones (halometanos) en cada uno

de los medios utilizados (MeCN, EtOH, iso-PrOH, ter-BuOH) y a modo de ejemplo, se muestra en la Figura -32 dicha dependencia cuando el solvente empleado fue EtOH (Figura -32(a)) e iso-PrOH (Figura -32(b)).

Como se ve en dicha figura, hay una buena correlación entre los valores determinados experimentalmente para K_Q ($\log(K_Q)$) y los potenciales electroquímicos de reducción de los aceptores usados ($E_{\text{red}}(A)$) observándose que a medida que los valores de $E_{\text{red}}(A)$ son más positivos, o sea que los aceptores de electrones utilizados aumentan su capacidad oxidativa, los valores de $\log(K_Q)$ aumentan hasta alcanzar el valor máximo posible, correspondiendo éste a la constante de velocidad difusional (K_{diff}) en el solvente empleado. Además, en dicha figura se indica con línea punteada el valor del $E_{\text{red}}(A)$ que se conoce como "switch-over" ($E(\text{S.O.})$) del mecanismo de quenching (49). En la misma figura se ve que los potenciales electroquímicos de reducción de los aceptores empleados (CHCl_3 , $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, CCl_4 , CHBr_3 , CBr_4) son todos más positivos que el valor de $E(\text{S.O.})$. Teniendo en cuenta que los valores de $\log(K_Q)$ se aproximan al valor de $\log(K_{\text{diff}})$, esto nos muestra que el proceso de quenching es independiente del valor del $E_{\text{red}}(A)$ lo que estaría de acuerdo con que la etapa determinante de la velocidad de dicho proceso es la transferencia electrónica fotoinducida de tipo "outer-sphere", verificándose una vez más que los resultados obtenidos para el N-acetil carbazol son consistentes con el modelo de transferencia electrónico propuesto (49).

Nuevamente, se calcularon los valores de $E_{\text{red}}(A)_{\text{teor}}$ a partir de los valores propuestos de K_Q con el objeto de representar la curva teórica que resulta de graficar $\log(K_Q)_{\text{teor}}$ vs $E_{\text{red}}(A)_{\text{teor}}$, empleando la misma metodología de cálculo ya descrita en detalle para el carbazol. Para ello se definió un rango dinámico de valores de $K_Q(\text{teor})$ comprendidos entre 10 y $10^{10} \text{ M}^{-1}.\text{seg}^{-1}$ y para cada uno de dichos valores se calculó la energía de activación ΔG^*_{teor} , del proceso de transferencia electrónica fotoinducido haciendo uso de la ecuación [21].

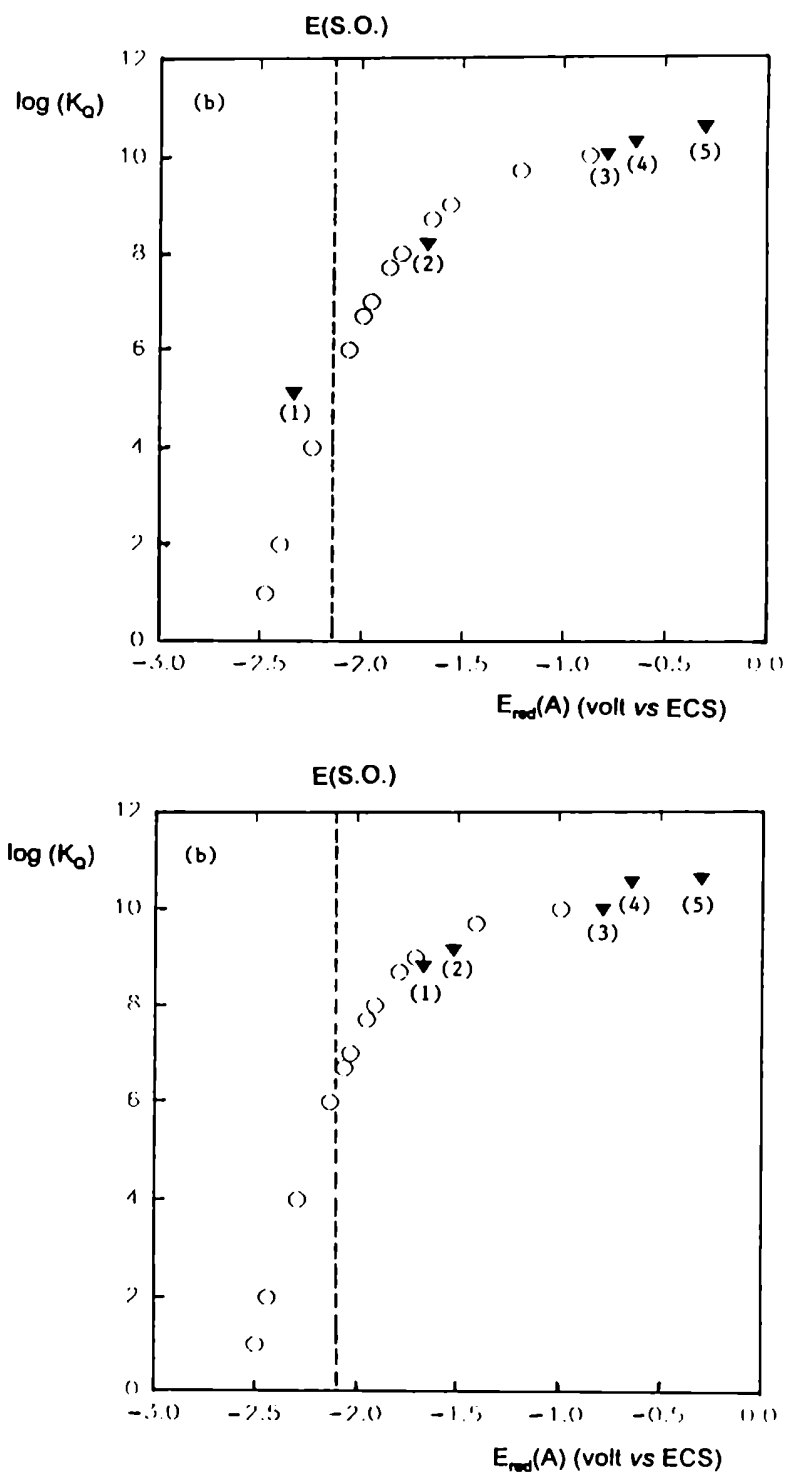


Figura -32. $\log(K_Q)$ vs $E_{red}(A)$ para el N-acetil carbazol: (a) EtOH y (b) iso-PrOH. (▼) Valores experimentales. (○) Valores calculados a partir de las ecuaciones [20], [21] y [26]. (1) CHCl_3 ; (2) $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$; (3) CCl_4 ; (4) CHBr_3 ; (5) CBr_4

Con los valores calculados de ΔG^*_{teor} se calcularon los valores de $E_{\text{red}}(\text{A})_{\text{teor}}$ punto a punto por medio de la ecuación [22], siendo para ello necesario fijar los siguientes parámetros: (i) los valores de la barrera intrínseca $\Delta G^*(0)$ que figuran en la Tabla -22* (ver página 143) para cada uno de los solventes empleados, (ii) el valor de $E_{\text{ox}}(\text{D})$, que en este caso corresponde al del N-acetil carbazol y (iii) la energía de excitación electrónica $\Delta E_{\text{exc}}(0,0)$ de 1, asociada a la transición (0,0), en cada uno de los solventes empleados. De esta manera, con los valores de K_Q seleccionados y expresados como $\log(K_Q)$ y con los valores calculados de $E_{\text{red}}(\text{A})_{\text{teor}}$, se graficó la curva teórica que relaciona el $\log(K_Q)$ con $E_{\text{red}}(\text{A})$, la que se presenta en la Figura -32.

También se ha evaluado la factibilidad termodinámica de la reacción de transferencia electrónica fotoinducida entre el N-benzoíl carbazol y los quenchers CH_2Cl_2 , CHCl_3 , $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, CCl_4 y CBr_4 en solventes de diferente polaridad (MeCN, EtOH, iso-PrOH) empleando la ecuación de Rehm-Weller [19]. Los valores determinados de $\Delta G^0(\text{TE})$ se presentan en la Tabla -25.

Como se ve en la Tabla -25, los valores calculados de $\Delta G^0(\text{TE})$ asociados a los procesos de transferencia electrónica entre el N-benzoíl carbazol y los quenchers mencionados indicaría nuevamente que dichos procesos son termodinámicamente factibles y que en todos los casos son exergónicos ($\Delta G^0(\text{TE}) < 0$), excepto cuando el quencher es CH_2Cl_2 . En este caso el valor de $\Delta G^0(\text{TE})$ es mayor que cero, siendo en consecuencia el proceso endergónico y por lo tanto poco favorable la transferencia electrónica fotoinducida. Esta evidencia es consistente con el hecho de que la solución de **2** en la mezcla CH_2Cl_2 -EtOH (1:1) luego de haber sido irradiada empleando la metodología descrita en la parte experimental E-1, no muestra la formación de ningún fotoproducto, recuperándose inalterada la materia prima.

Tabla -25. Valores de $\Delta G^0(\text{TE})$ calculados para el N-benzoil carbazol ^(a).

Solvente	Quencher	$-E_{\text{red}}(\text{A})$ (Kcal / mol) ^(c)	$\Delta E_{\text{exc}}(0,0) (\text{D})$ (Kcal / mol)	$\Delta G^0(\text{TE})$ (Kcal / mol)	$\log(K_Q)^{(b)}$
MeCN	CH ₂ Cl ₂	2,33	82,9	+ 8,64	8,23
	CHCl ₃	1,67		- 6,57	9,77
	BrCH ₂ CH ₂ Br	1,52		-10,03	—
	CCl ₄	0,78		- 27,09	10,50
	CBr ₄	0,30		-38,16	10,68
EtOH	CH ₂ Cl ₂		82,2	+9,35	7,82
	CHCl ₃			- 5,87	9,65
	BrCH ₂ CH ₂ Br			- 9,93	10,00
	CCl ₄			- 26,3	10,20
	CBr ₄			- 37,26	10,6
iso-PrOH	CH ₂ Cl ₂		81,9	+ 9,64	7,62
	CHCl ₃			- 5,57	9,64
	BrCH ₂ CH ₂ Br			- 9,04	10,00
	CCl ₄			- 26,09	10,11
	CBr ₄			-37,16	10,70

^(a) Cálculos efectuados usando la ecuación [19]; D = N-benzoil carbazol, A = halometanos (quenchers); $E_{\text{ox}}(\text{D}) = 1,64$ volt vs ECS (38). ^(b) Valores experimentales determinados en este trabajo de Tesis. ^(c) Referencia (42)

Además, como se observa en la misma tabla, a medida que el valor calculado de $\Delta G^0(\text{TE})$ es más negativo (proceso de transferencia electrónica más exergónico), los valores de K_Q aumentan hasta alcanzar el valor máximo posible correspondiendo dicho valor a la constante de velocidad difusional (K_{diff}) en el solvente empleado. Dichos resultados estarían de acuerdo nuevamente con un proceso del tipo transferencia electrónica fotoinducida (41), (47), (48), como puede observarse en la Figura -33 al graficar $\log(K_Q)$ vs $\Delta G^0(\text{TE})$. En dicha figura se indica, nuevamente, con línea punteada el valor de $\Delta G^0(\text{TE}) = -9,22 \text{ Kcal / mol}$, ("switch-over" del mecanismo de transferencia de electrones (49)).

Cabe agregar que el proceso de transferencia electrónica fotoinducido de tipo "outer-sphere" no es lo suficientemente rápido como para competir con la formación del exciplete, prevaleciendo en consecuencia, los procesos de desactivación del exciplete por vías no emisivas del tipo conversión interna ($^1(\text{D}\dots\text{A})^* \longrightarrow \text{D} + \text{A}$) y cruce intersistemas ($^1(\text{D}\dots\text{A})^* \longleftrightarrow ^3(\text{D}\dots\text{A})^*$) los que a su vez compiten con el proceso de emisión fluorescente del exciplete, reduciéndose así la posibilidad de formación del par ión-radical. Todo ello se traduce en una disminución de la eficacia del proceso de transferencia electrónica : $\text{D}^* + \text{A} \longleftrightarrow (\text{D}^*\dots\text{A}) \longrightarrow \text{D}^{\cdot+} + \text{A}^{\cdot-}$.

Cuando los quenchers son CHCl_3 y $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, y debido a que los valores de $\Delta G^0(\text{TE})$ están próximos al valor de $\Delta G^0(\text{TE}) = -9,22 \text{ Kcal/mol}$, es correcto asumir que el proceso de transferencia electrónica fotoinducido de tipo "outer-sphere" compite con la formación del exciplete. Si bien, para dichos quenchers los valores calculados de $\Delta G^0(\text{TE})$ son menores que cero, lo que indica que el proceso de transferencia electrónica fotoinducido es termodinámicamente factible (exergónico), una forma experimental de verificar la eficacia, factibilidad y grado de irreversibilidad de dicho proceso es la caracterización de los posibles fotoproductos que se obtendrían al llevar a cabo la reacción fotoquímica en escala preparativa.

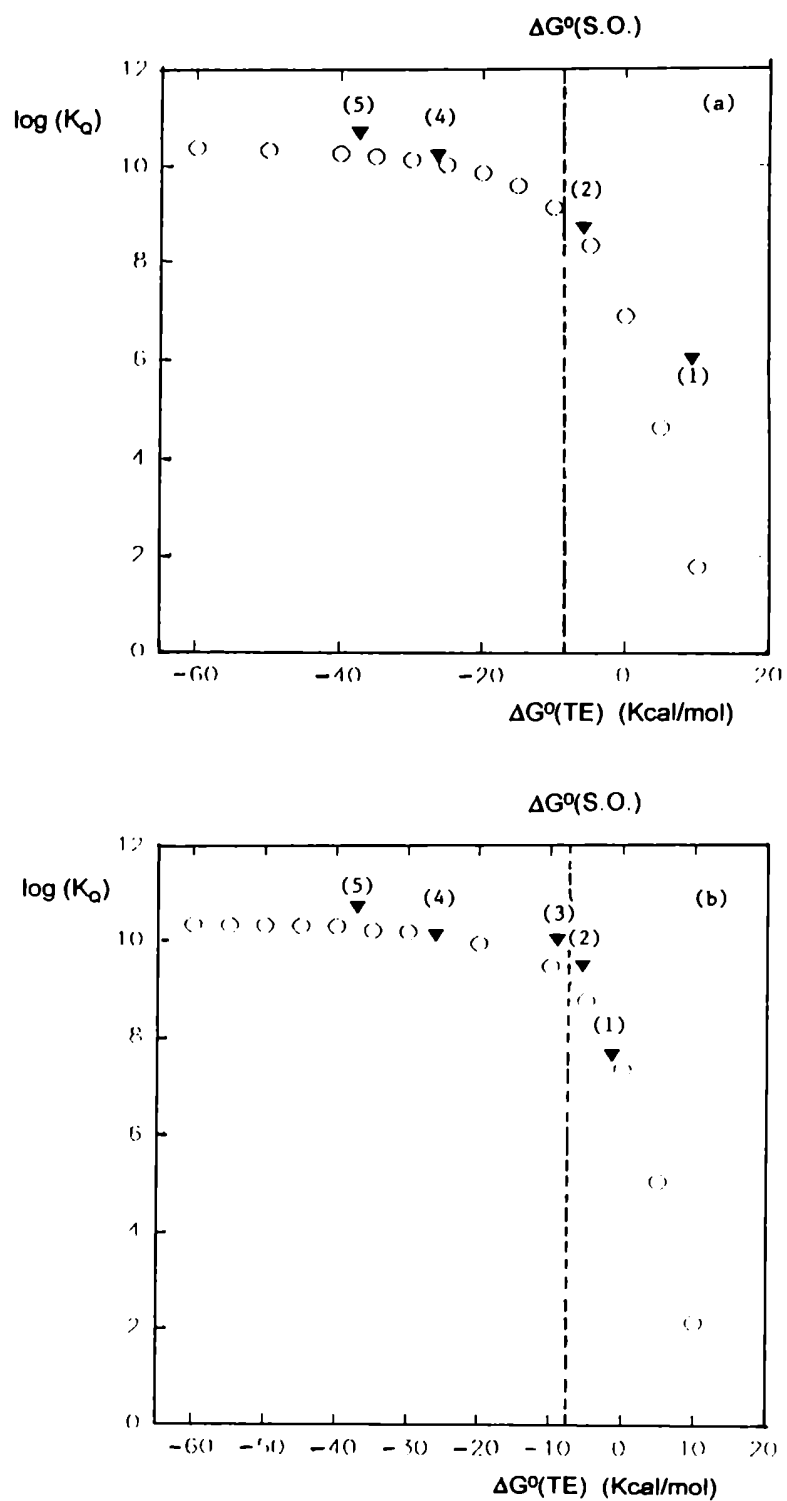


Figura -33. $\log(K_O)$ vs $\Delta G^\circ(TE)$ para el N-benzoyl carbazol: (a) en EtOH y (b) en iso-PrOH. (▼) Valores experimentales; (o) Valores calculados a partir de las ecuaciones [20] y [21]. (1) CH_2Cl_2 ; (2) $CHCl_3$; (3) $BrCH_2CH_2Br$; (4) CCl_4 ; (5) CBr_4 .

Para los casos en que los quenchers son CCl_4 y CBr_4 , los valores calculados de $\Delta G^0(\text{TE})$ indican que el proceso de quenching se debería a un rápido proceso de transferencia electrónica de tipo "outer-sphere" ya que los valores de K_Q están muy próximos al valor de la constante difusional en el solvente empleado en cada estudio.

Nuevamente, se calcularon los valores teóricos para obtener las curvas teóricas que resultan de graficar $\log (K_Q)_{\text{teor}}$ vs $\Delta G^0(\text{TE})_{\text{teor}}$, las que se presentan en las Figuras -33(a) y -33(b), empleándose para ello la misma metodología de cálculo ya descripta en detalle para el carbazol. Así se definió el rango dinámico de valores de $\Delta G^0(\text{TE})_{\text{teor}}$ comprendidos entre +10 y -50 Kcal/ mol en forma arbitraria, se calcularon los valores de $\Delta G^\ddagger_{\text{teor}}$ haciendo uso de la ecuación [21] y los valores de $\Delta G^\ddagger(0)$ los que se muestran en la Tabla -22**.

Tabla -22.** Valores experimentales de $\Delta G^\ddagger(0)$ y valores calculados de λ , λ_o y λ_i para el N-benzoíl carbazol en EtOH, MeCN e iso-PrOH.

Solvente	$\Delta G^\ddagger(0)^{(a)}$ (Kcal/mol)	$\lambda^{(b)}$ (Kcal/mol)	$\lambda_o^{(c)}$ (Kcal/mol)	$\lambda_i^{(d)}$ (Kcal/mol)
EtOH	5,63	22,5	10,6	5,6
MeCN	5,54	22,2	11,0	5,6
iso-PrOH	4,97	19,9	10,31	5,6

(a) Valores obtenidos a partir de resultados experimentales calculados según la ecuación [22]; (b) Valores calculados según la ecuación [23]; (c) Valores calculados a partir de la ecuación [24]; (d) Valores calculados según la ecuación [41] (ver Capítulo VII, Modelado Molecular).

Finalmente, con los valores calculados de $\Delta G^\ddagger_{\text{teor}}$ se procedió a calcular los valores de $K_Q(\text{teor})$ (ecuación [21]) y de esta manera, con los valores de $\Delta G^0(\text{TE})_{\text{teor}}$

propuestos y con los valores calculados de K_Q , expresados como $\log(K_Q)$, se trazaron las curvas teóricas que se muestran en las Figuras -33(a) y -33(b).

Complementariamente se analizó la dependencia de la constante de quenching (K_Q) con los valores de los $E_{red}(A)$ de los aceptores de electrones utilizados (halometanos) en solventes de diferente polaridad tales como EtOH e iso-PrOH. Dicha dependencia se muestra en la Figura -34.

Como se en las Figuras -34(a) y -34(b), hay una buena correlación entre los valores determinados experimentalmente de K_Q ($\log(K_Q)$) y los potenciales electroquímicos de reducción de los aceptores usados ($E_{red}(A)$) observándose nuevamente que a medida que los valores de $E_{red}(A)$ son más positivos (aumento de la capacidad oxidativa de los aceptores) los valores de $\log(K_Q)$ aumentan hasta alcanzar el valor máximo posible, el que corresponde a la constante de velocidad difusional (K_{dif}) en un solvente dado.

Además, en dichas figuras se indica con línea punteada el valor del $E_{red}(A)$ que se conoce como "switch-over" ($E(S.O.)$) del mecanismo de quenching (46). Como se ve en las mismas figuras, los potenciales electroquímicos de reducción de los aceptores empleados ($CHCl_3$, $BrCH_2CH_2Br$, CCl_4 , $CHBr_3$, CBr_4) son todos más positivos que el valor de $E(S.O.)$ y teniendo en cuenta que los valores de $\log(K_Q)$ se aproximan al valor de $\log(K_{dif})$, esto nos indica nuevamente que el proceso de quenching es independiente del $E_{red}(A)$ de los aceptores, y que la etapa determinante de la velocidad de dicho proceso es la transferencia electrónicas fotoinducida de tipo "outer-sphere", mientras que para el caso en que el aceptor de electrones es el CH_2Cl_2 , el valor del $E_{red}(A)$ es más negativo que el $E(S.O.)$ y cae en la zona de la curva donde el proceso de transferencia electrónica fotoinducida depende de la capacidad oxidativa del quencher.

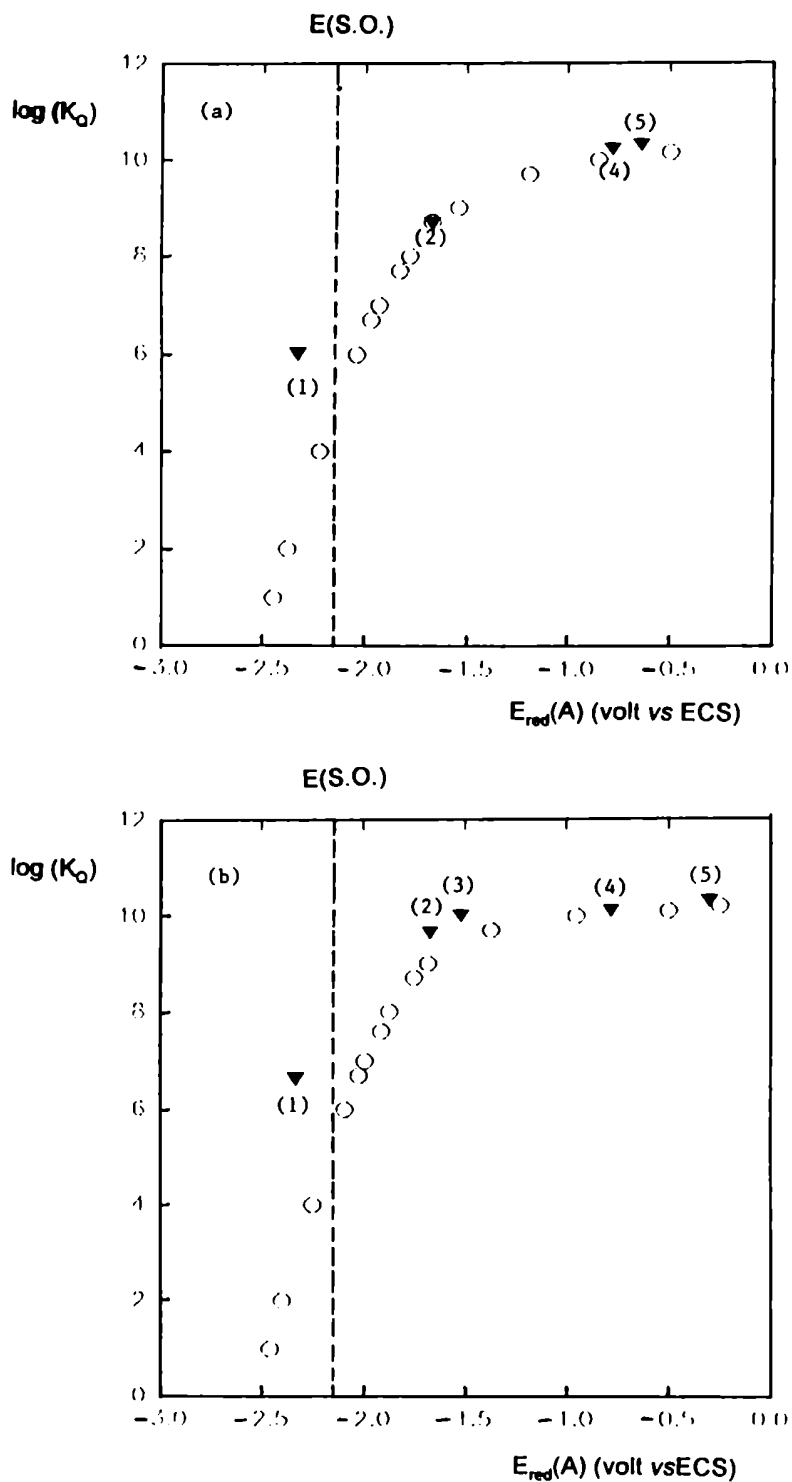


Figura -34. $\log(K_O)$ vs $E_{red}(A)$ para 2: (a) en EtOH y (b) en iso-PrOH. (▼) Valores experimentales. (○) Valores calculados a partir de las ecuaciones [20], [21] y [26].

(1) CH_2Cl_2 ; (2) $CHCl_3$; (3) $BrCH_2CH_2Br$; (4) $CHCl_3$; (5) $CBBr_4$.

Los resultados obtenidos para el N-benzoíl carbazol, nuevamente resultan ser consistentes con el modelo de transferencia electrónica propuesto para explicar el proceso de quenching (49).

Nuevamente, se calcularon los valores de $E_{red}(A)_{teor}$ a partir de los valores propuestos (teóricos) de K_Q con el objeto de representar la curva teórica que resulta de graficar $\log(K_Q)_{teor}$ vs $E_{red}(A)_{teor}$ empleando la metodología de cálculo ya descrita en detalle para el carbazol (ver páginas 130 y subsiguientes).

Para ello se definió un rango dinámico de valores de $K_Q(teor)$ comprendidos entre 10 y $10^{10} M^{-1}.seg^{-1}$ y para cada una de dichos valores propuestos se calcularon los valores de la energía de activación ΔG^\ddagger_{teor} del proceso de transferencia electrónica fotoinducido haciendo uso de la ecuación [21]. Con los valores calculados de ΔG^\ddagger_{teor} se calcularon los valores de $E_{red}(A)_{teor}$ punto a punto por medio de la ecuación [22], siendo necesario fijar los siguientes parámetros: (i) los valores de la barrera intrínseca $\Delta G^\ddagger(0)$ que figuran en la Tabla -22** para cada uno de los solventes empleados, (ii) el valor del $E_{ox}(D)$ que en este caso corresponde al N-benzoíl carbazol y (iii) la energía de excitación electrónica $\Delta E_{exc}(0,0)$ de 2, asociada a la transición (0,0) en cada uno de los solventes empleados. De esta manera, con los valores de K_Q seleccionados y expresados como $\log(K_Q)$ y con los valores calculados de $E_{red}(A)_{teor}$, como ya se explicó detalladamente antes, se graficaron las curvas teóricas que relacionan el $\log(K_Q)_{teor}$ con $E_{red}(A)_{teor}$ las que se presentan en las Figuras -34(a) y -34(b).

Paralelamente, se analizó la dependencia de la constante de quenching (K_Q) con los valores de los $E_{ox}(D)$ y de las $\Delta E_{exc}(0,0)$ de diversos donores de electrones: carbazol, N-metil carbazol, N-fenil carbazol, N-vinil carbazol, N-acetil carbazol, N-benzoíl carbazol, 3-cloro carbazol y 3,6-di-bromo carbazol, tomando para realizar dicho análisis, como variable a la diferencia Δ ($\Delta = [23,06.E_{ox}(D) - \Delta E_{exc}(0,0)]$) seleccionándose al EtOH como solvente y al CCl_4 como quencher.

En la Tabla -26 se presentan los valores de los potenciales electroquímicos de oxidación de los donores ($E_{ox}(D)$) (38), las energías de excitación electrónica $\Delta E_{exc}(0,0)$ de los mismos en EtOH, las constantes del proceso de quenching (K_Q) entre estos donores y el CCl_4 , y los valores calculados en cada caso para la diferencia Δ .

Tabla -26. Valores de $E_{ox}(D)$, $\Delta E_{exc}(0,0)$ y $\log(K_Q)$ para los carbazoles usados como donores de electrones.

Donores (a)	$E_{ox}(D)$ (Kcal / mol)	$\Delta E_{exc}(0,0)$ (Kcal / mol)	$\log(K_Q)^{(b)}$	- Δ (c) (Kcal / mol)
N-Vinil CA	1,08	81,3	9,66	56,4
N-Me CA	1,10	81,0	10,35	55,6
CA	1,16	82,7	10,21	56,0
N-Ph CA	1,21	82,0	9,72	54,1
3-Cloro CA	1,27	77,9	9,89	48,6
3,6-Di-bromoCA	1,37	82,7	9,53	51,1
N-Benzoil CA	1,60	82,2	10,20	45,3
N-Acetil CA	1,64	83,6	10,22	45,8

(a) La expresión CA significa carbazol. (b) Valores experimentales determinados en este trabajo de Tesis. (c) Valores calculados empleando la expresión: $\Delta = [23,06.E_{ox}(D) - \Delta E_{exc}(0,0)(D)]$.

Los valores de K_Q determinados experimentalmente, expresados como $\log(K_Q)$ y los valores calculados para la diferencia Δ se representan gráficamente en la Figura -35.

Como se observa en dicha figura, con línea punteada se indica el valor de la diferencia Δ igual a $-8,77$ Kcal / mol que se conoce como el valor de "switch-over" ($\Delta(\text{S.O.})$) del mecanismo de quenching (49).

Como se muestra en la misma figura, los valores de la diferencia Δ obtenidos experimentalmente para los diversos donores de electrones empleados, son todos más negativos que el valor de $\Delta(\text{S.O.})$. Teniendo en cuenta que los valores determinados de $\log(K_Q)$ se aproximan al valor del $\log(K_{\text{dif}})$, esto nos indica que el proceso de quenching es independiente de la capacidad reductora de los donores de electrones (D) en su estado electrónico excitado y que la etapa determinante de la velocidad del proceso de quenching es la transferencia electrónica fotoinducida de tipo "outer-sphere". Los resultados obtenidos para los donores de electrones antes mencionados, son consistentes con el modelo de quenching por transferencia electrónica propuesto (49).

Nuevamente, se calcularon los valores de Δ_{teor} ($23,06 \cdot E_{\text{ox}}(\text{D})_{\text{teor}} - \Delta E_{\text{exc}}(0,0)$) a partir de los valores propuestos (teóricos) de K_Q con el objeto de representar la curva teórica que resulta de graficar $\log(K_Q)_{\text{teor}}$ vs Δ_{teor} procediendo de la siguiente manera: se definió un rango dinámico de valores de $K_Q(\text{teor})$ comprendidos entre 10 y $10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}$ y para cada uno de los valores propuestos se calcularon los valores de la energía de activación $\Delta G^{\#}_{\text{teor}}$, para el proceso de transferencia electrónica fotoinducido (ecuación [21]). Con los valores calculados de $\Delta G^{\#}_{\text{teor}}$ se calcularon los valores de Δ_{teor} punto a punto por medio de la ecuación [27]:

$$\Delta G^{\#} + 23,06 \cdot E_{\text{red}}(\text{A}) - (\Delta G^{\#}(0))^2 / \Delta G^{\#} = 23,06 \cdot E_{\text{ox}}(\text{D}) - \Delta E_{\text{exc}}(0,0)(\text{D}) = \Delta_{\text{teor}} \quad [27]$$

siendo necesario para ello fijar los siguientes parámetros: (i) el valor de la barrera intrínseca $\Delta G^{\#}(0)$ en promedio en EtOH (Tablas-22 y -23) y (ii) el valor de $E_{\text{red}}(\text{A})$, que en este caso corresponde al del CCl_4 .

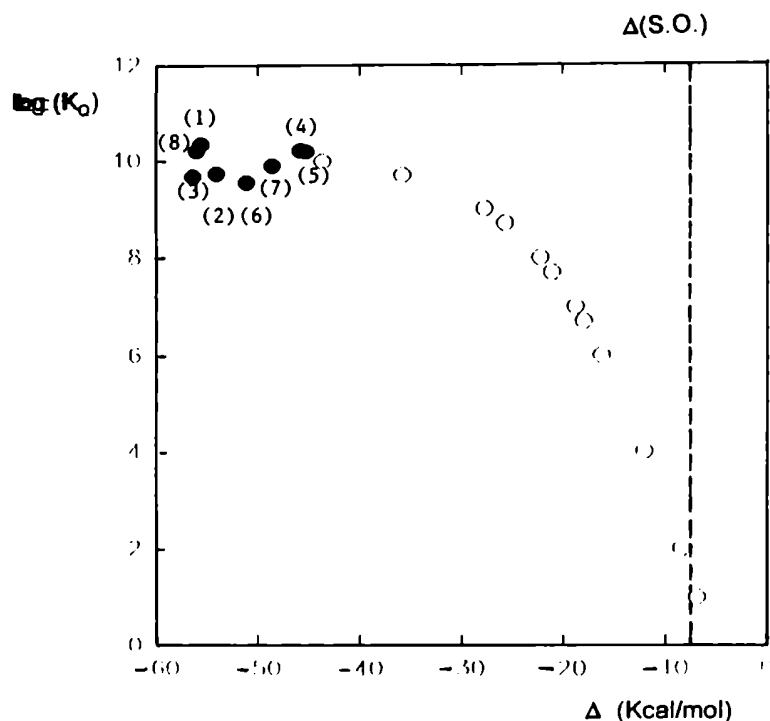


Figura -35. $\log(K_Q)$ vs Δ para las soluciones etanólicas de los diversos donores de electrones: (1) N-metil carbazol; (2) N-fenil carbazol; (3) N-vinil carbazol; (4) N-acetil carbazol; (5) N-benzoil carbazol; (6) 3,6-diclorocarbazol; (7) 3,6-dibromo carbazol y (8) carbazol. Q: CCl_4 . (●) Valores experimentales; (○) Valores calculados según la ecuación $\Delta = (23,06 \cdot E_{\text{ox}}(D) - \Delta E_{\text{exc}}(0,0))$.

De esta manera, con los valores de K_Q propuestos y expresados como $\log(K_Q)$ y con los valores calculados de Δ_{teor} , se graficó la curva teórica que relaciona el $\log(K_Q)_{\text{teor}}$ con Δ_{teor} , la que se presenta en la Figura -35.

Los resultados obtenidos en el presente estudio sobre el quencheo de la emisión fluorescente de carbazoles por parte de halometanos (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, CCl_4 , CHBr_3 , CBr_4) en solventes de diferente polaridad (MeCN , EtOH ,

iso-PrOH, ter-BuOH) indican que estaríamos en presencia de un proceso de quencheo que respondería al modelo de transferencia electrónica fotoinducida. Se ha verificado en todos los casos que los valores determinados de las constantes de quenching (K_Q) asociadas a dichos procesos, se ajustan muy bien a las curvas teóricas que resultan de representar gráficamente el $\log(K_Q)$ vs $\Delta G^0(\text{TE})$ empleando, para tal fin, la relación de energías de Rehm-Weller (ecuación [20]). Dicha expresión describe matemáticamente el modelo desarrollado por Rehm-Weller (41), (48) para reacciones de transferencia de electrones, el que indica que la constante de velocidad de quencheo K_Q , ($\log(K_Q)$) aumenta a medida que el valor de $\Delta G^0(\text{TE})$ se hace más electronegativo hasta alcanzar la región altamente exergónica ($\Delta G^0(\text{TE}) > -15 \text{ Kcal / mol}$) donde el valor de K_Q se acerca al valor máximo posible alcanzable en un medio líquido, el que corresponde al valor de la constante de velocidad difusional en el solvente dado. Cabe destacar también que se ha utilizado la relación de energías de Marcus (50), (51), cuya expresión matemática se muestra en la ecuación [28]:

$$\Delta G^* = \Delta G^*(0) \cdot [1 + \Delta G^0(\text{TE}) / 4 \cdot \Delta G^*(0)]^2 \quad [28]$$

con el objeto de analizar las reacciones de transferencia electrónica de tipo "outer-sphere". Sin embargo, es sabido que la expresión [28] no puede ser utilizada cuando la transferencia electrónica ocurre en la zona altamente exergónica debido a que la misma predice que el valor de $\Delta G^*(0)$ (o bien el valor de $\log(K_Q)$) aumenta hasta que el $\Delta G^0(\text{TE})$ toma el valor igual a $-4 \cdot \Delta G^*(0)$ y a medida que el $\Delta G^0(\text{TE})$ se hace más negativo que el valor $-4 \cdot \Delta G^*(0)$ (región invertida de Marcus) el valor de ΔG^* (o bien $\log(K_Q)$) disminuye. Este comportamiento no ha sido descripto aún para procesos de transferencia electrónica fotoinducida si bien existen trabajos (55), (56) donde se ha descripto la zona invertida de Marcus para procesos de transferencia electrónica

inversa (57) (back electron transfer). En la Figura -36 se muestra la dependencia del $\log(K_Q)$ con el $\Delta G^0(\text{TE})$, superponiendo los valores experimentales obtenidos (\blacktriangledown), la curva teórica calculada según el modelo de Rehm-Weller (48) (\circ) y la curva teórica calculada según el modelo de Marcus-Hush (50) (\square), habiéndose seleccionado al carbazol como donador de electrones, a los halometanos como aceptores de electrones (quenchers) y al EtOH como solvente.

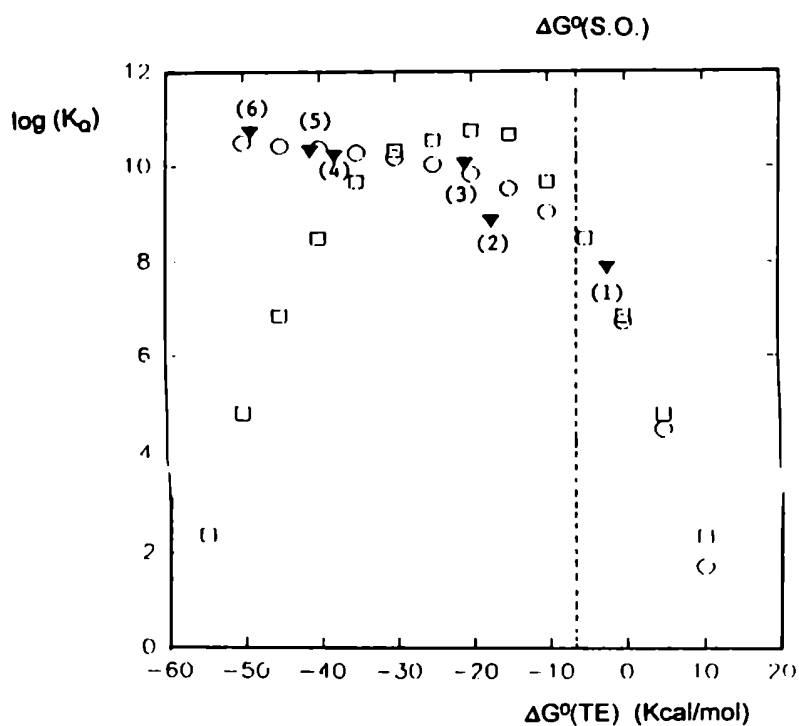


Figura -36. $\log(K_Q)$ vs $\Delta G^0(\text{TE})$ para **3** en EtOH. (\blacktriangledown) Valores experimentales; (\circ) Valores calculados según la ecuación [20]; (\square) Valores calculados según la ecuación [28]. (1) CH_2Cl_2 ; (2) CHCl_3 ; (3) $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$; (4) CCl_4 ; (5) CHBr_3 ; (6) CBr_4 .

En dicha figura con línea punteada se indica el valor de $\Delta G^0(\text{TE}) = -4.\Delta G^0(0)$. A partir de valores de $\Delta G^0(\text{TE}) < -4.\Delta G^0(0)$ se observa la "región invertida" teórica según lo describe el modelo de Marcus-Hush. Además, en dicha figura se observa

que los valores experimentales se ajustan muy bien a la curva teórica (\ominus) descrita por el modelo desarrollado por Rehm-Weller, cuyo análisis fue previamente presentado en este Capítulo. Cabe destacar también que para los valores determinados de $\Delta G^\circ(\text{TE}) < -22,52 \text{ Kcal/mol}$ (valores menores que $-4 \cdot \Delta G^\circ(0)$), que corresponden a los casos en que se utilizaron como quenchers al CCl_4 , al CHBr_3 y al CBr_4 , los valores de las constantes de velocidad del proceso de quencheo (transferencia electrónica fotoinducida) K_Q no disminuyen, de acuerdo a lo predicho por el modelo de Marcus. Este hecho se explicaría teniendo en cuenta que aún en los casos de máxima K_Q observada (mínimo $\Delta G^\circ(\text{TE})$) el proceso predominante de quencheo sería una transferencia de electrones del tipo "outer-sphere" seguida de una ruptura heterolítica de tipo concertada según Savéant *et al.* (58), (59), (60), (61), (62) de la unión C-X lo que torna prácticamente muy poco probable el proceso primario de tipo "back electron" transfer (59).

Paralelamente, en la Figura -37 se muestra la dependencia del $\log(K_Q)$ con el $\Delta G^\circ(\text{TE})$, superponiendo los valores experimentales obtenidos (\blacktriangle), la curva teórica calculada según el modelo de Rehm-Weller (\circ) y la curva teórica calculada según el modelo de Marcus-Hush (\square), habiéndose seleccionado al N-acetil carbazol y al N-benzoil carbazol como donores de electrones, a los halometanos como aceptores de electrones (quenchers) y al EtOH como solvente.

En dichas figuras, con línea punteada se indica el valor de $\Delta G^\circ(\text{TE}) = -4 \cdot \Delta G^\circ(0)$ y a partir de valores de $\Delta G^\circ(\text{TE}) < -4 \cdot \Delta G^\circ(0)$ se observa la región invertida teórica que describe el modelo de Marcus-Hush. Nuevamente, en las mismas figuras se observa que los valores experimentales para 1 y para 2 se ajustan muy bien a la curva teórica (\circ) descrita por el modelo desarrollado por Rehm-Weller, cuyo análisis fue previamente presentado.

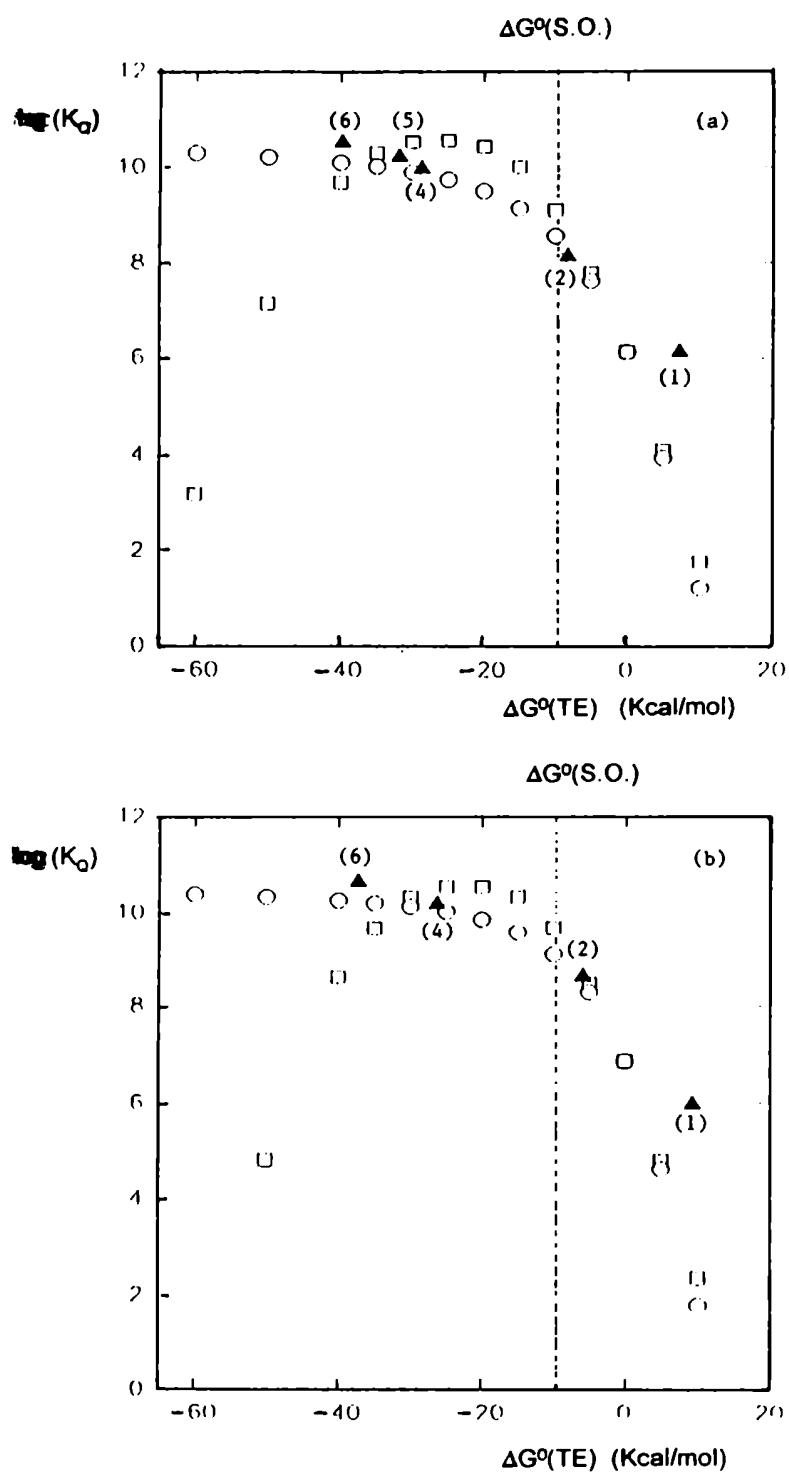


Figura -37. $\log(K_Q)$ vs $\Delta G^\circ(\text{TE})$ para las soluciones etanólicas de: (a) N-acetil carbazol y (b) N-benzoil carbazol. Quencher: CCl_4 ; (Δ) Valores experimentales; (o) Valores calculados según la ecuación [20]; (\square) Valores calculados según la ecuación [28]. (1) CH_2Cl_2 ; (2) CHCl_3 ; (3) $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$; (4) CCl_4 ; (5) CHBr_3 ; (6) CBr_4 .

Cabe agregar que en los casos en que se usaron como quenchers al CCl_4 , al CHBr_3 y al CBr_4 , los valores obtenidos experimentalmente de K_Q para 1 y 2, respectivamente, no disminuyen con la disminución del valor de $\Delta G^\circ(\text{TE})$ de acuerdo con lo predicho por el modelo de Marcus, lo que nos indicaría una vez más, que el proceso predominante de quencheo sería una transferencia de electrones del tipo "outer-sphere" concertada a la heterólisis de la unión C-X, por lo tanto totalmente irreversible, según el modelo de Savéant *et al.* (61), (62).



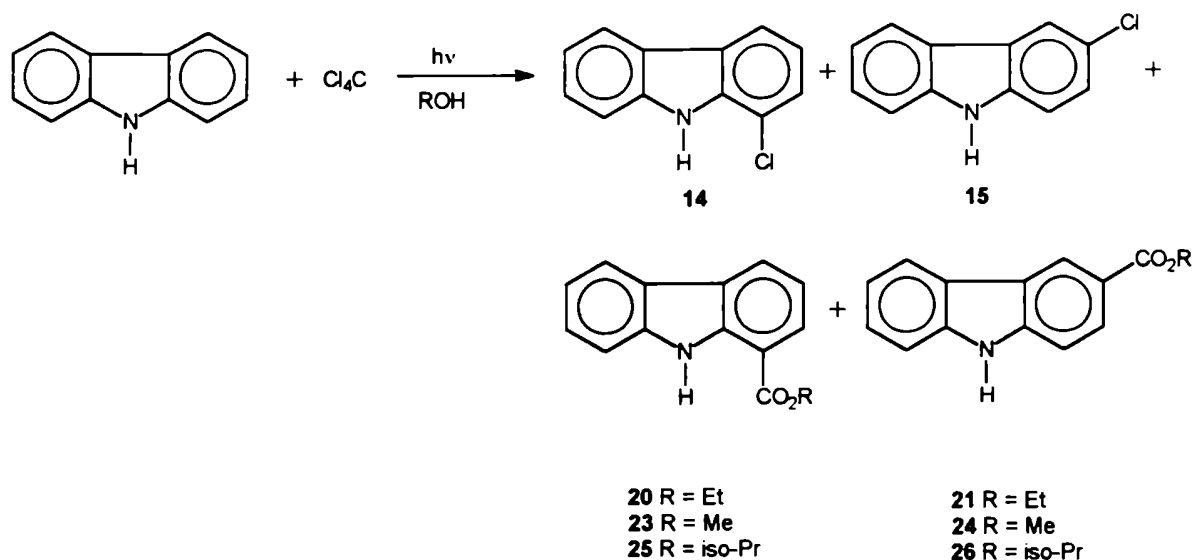
CAPITULO III
REACCION DE TRANSFERENCIA ELECTRONICA
FOTOINDUCIDA



Resultados obtenidos en escala preparativa para el carbazol.

En vista de los resultados obtenidos al estudiar el quenching producido por diferentes halometanos en la emisión fluorescente del carbazol en solución resultó de interés realizar un estudio detallado de las posibles transformaciones químicas permanentes que acompañaban al proceso de quenching con el objeto de aislar, caracterizar e identificar a los fotoproductos estables, en el caso en que estos se formaran.

Los primeros estudios se realizaron irradiando en atmósfera inerte (N_2), una solución etanólica de carbazol en presencia de CCl_4 con una lámpara de Hg de presión media (HANAU-Quartz lampen TQ150, filtro Pyrex, $\lambda_{exc} > 320$ nm, I_0 : $7,39 \times 10^{-7}$ einstein / min) durante 26 horas (ver metodología general descrita en la parte experimental **E-6**). Finalizado el período de irradiación, la solución que presentaba pH ácido fue neutralizada, realizándose sobre la misma los controles cromatográficos habituales (ccd y cromatografía gaseosa). El análisis cromatográfico indicó que durante la irradiación se formaban dos fotoproductos principales los que resultaron ser: 1-cloro carbazol **14**, 3-cloro carbazol **15** y dos fotoproductos minoritarios: 1-carboetoxi carbazol **20** y 3-carboetoxi carbazol **21**, recuperándose también materia prima inalterada. La mezcla de reacción obtenida fue separada por combinación de técnicas cromatográficas (cromatografía de adsorción en columna y sobre placa preparativa de sílica gel) con el objeto de aislar, purificar y caracterizar los fotoproductos formados. Los detalles del procedimiento seguido en cada caso se indican en la parte experimental **E-6**. En el Esquema I se presenta la reacción fotoquímica estudiada:



Esquema I

Los rendimientos químicos de conversión de la materia prima **3** y de formación de fotoproductos se presentan en la Tabla -27.

Paralelamente, se preparó una solución etanólica de **3** similar a la anterior a la que se le agregó CCl_4 , manteniéndola bajo atmósfera inerte en la oscuridad durante 30 horas. Al finalizar dicho período se verificó por cromatografía gaseosa que se recuperaba la materia prima **3** inalterada y se comprobó además que el pH de la solución no había variado (el pH inicial de la solución era neutro). Este resultado nos permite concluir que el aumento de la acidez en la solución irradiada es de origen fotoquímico así como la formación de los fotoproductos **14**, **15**, **20** y **21** antes mencionados.

Con el objeto de verificar si el aumento de acidez (formación de HCl) durante la irradiación de una solución etanólica de **3** en atmósfera inerte (N_2) y en presencia de CCl_4 podría contribuir a la formación térmica de los fotoproductos **14** y **15**, se preparó una solución etanólica de **3** a la que se le agregó CCl_4 y se le burbujeó HCl (g) de manera tal de que el pH de dicha solución fuera inicialmente ácido.

Tabla -27. Rendimiento químico de los fotoproductos obtenidos por irradiación de carbazol en diferentes solventes en presencia de CCl_4 (a):

Solvente	Atmósfera	tiempo (horas)	Conversión de 3 (%)	Fotoproductos (%) (b)									
				14	15	20	21	23	24	25	26		
EtOH	N ₂	26	37,8	4,3	30,2	>0,1	>0,1	---	---	---	---		
	O ₂	32	50,0	4,4	29,1	7,8	7,7						
MeOH	N ₂	27	38,0	5,2	32,4				---				
	O ₂	27	56,0	4,9	29,0			10,6	11,3				
iso-PrOH	N ₂	27	36,5	7,3	28,7								
	O ₂	27	51,5	9,1	39,3					3,2	11,3		
EtOH (c)	aire	20	24,6	3,0	19,5	0,4	1,2						
EtOH (d)	N ₂	30	36,0	4,5	28,7	---	---	---	---	---	---		

(a) Concentración inicial 3: $5,98 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³; CCl_4 : 5,024 mol.dm⁻³; $\lambda_{\text{exc}} > 320$ nm; recipiente contenedor de vidrio Pyrex; temperatura: 298 K.

(b) Calculados por CG a partir de la concentración inicial de 3. (c) En presencia de ciclohexeno, 0,01 mol.dm⁻³ (d) En presencia de HCl (pH = 1).

Esta solución fue mantenida en la oscuridad durante 30 horas y al finalizar dicho período se comprobó, luego del análisis cromatográfico (ccd), que se recuperaba la materia prima **3** inalterada. De esta experiencia se concluye que la presencia de HCl por si sola en el sistema estudiado no contribuye a la formación térmica de los productos **14** y **15**, lo que nos indicaría que los mismos tienen un origen netamente fotoquímico. Además, se decidió irradiar la solución ácida de **3** antes mencionada con la finalidad de analizar que tipo de efecto podría tener la presencia inicial de HCl en la formación de los fotoproductos **14** y **15**. La irradiación se llevó a cabo empleando la metodología antes descrita, durante un período de 30 horas. Finalizado dicho período, se realizó el análisis cromatográfico habitual observándose que efectivamente se formaban durante la irradiación los fotoproductos **14** y **15**, además de haberse recuperado materia prima **3** inalterada. Los rendimientos químicos de formación de dichos fotoproductos y el porcentaje de conversión de la materia prima **3** se presentan en la Tabla -27. Como puede verse dichos valores resultan ser similares a los obtenidos al efectuar la irradiación sin agregado expreso de HCl (g). Este resultado confirma una vez más que el HCl generado durante la irradiación no influiría en la formación de los fotoproductos **14** y **15**, ya que no afecta su presencia previa en el sistema a los valores de los rendimientos químicos de formación de **14** y **15** observados.

Paralelamente, una solución etanólica de **3** a la que se le burbujeó HCl (g) fue irradiada empleando la metodología descrita en la parte experimental E-5. Finalizado el período de irradiación (4 horas) y luego del análisis cromatográfico habitual se comprobó que se recuperaba la materia prima **3** inalterada. Asimismo se preparó una solución idéntica a la anterior a la que se la mantuvo en la oscuridad durante 4 horas. Finalizado dicho período, el análisis cromatográfico (ccd, CG) de la misma mostró que se recuperaba la totalidad de la materia prima **3** inalterada.

Los resultados obtenidos indican que la presencia de HCl en el medio de reacción no afectaría mayormente al comportamiento fotoquímico del carbazol en el sistema estudiado, resultando también éste totalmente estable cuando el sistema con agregado de HCl (g) se mantuvo en la oscuridad.

Cuando se irradió una solución etanólica de **3** y CCl_4 saturada con oxígeno con una lámpara de Hg de presión media ($\lambda_{\text{exc}} > 320 \text{ nm}$) durante 32 horas empleando la misma metodología descrita en E-7, se observó también que la solución irradiada presentaba pH ácido. El análisis cromatográfico (ccd, CG, CG-EM) de la mezcla de reacción indicó que durante la irradiación se formaban los fotoproductos antes mencionados (**14**, **15**, **20** y **21**) y que la conversión de la materia prima **3** resultaba ser mayor que la observada cuando la experiencia se realizó en atmósfera inerte (ver Tabla -27). Por comparación de ambas experiencias se concluye que la presencia de oxígeno en el sistema no quenchearía al carbazol en su estado electrónico excitado fotorreactivo el que sería singulete (**34**) ya que los rendimientos químicos de formación de **14** y **15** son similares cuando se trabaja en atmósfera inerte y cuando se trabaja en atmósfera de O_2 . El mínimo efecto que la presencia de oxígeno ejerce sobre la formación de **14** y **15** queda reflejado en los valores que presenta la relación de los rendimientos químicos de formación de **14** a **15** bajo ambas atmósferas:

R (a)	Atmósfera
7,1	N_2
6,6	O_2

(a) Relación de rendimientos químicos (**15**) / (**14**).

Este resultado también estaría de acuerdo con la propuesta de que la formación de dichos fotoproductos ocurriría en la caja del solvente (ver Esquema IV),

no siendo los mismos formados a través de una reacción radical en cadena de la que pudiera participar el oxígeno. Con respecto a los fotoproductos **21** y **22**, se observa un aumento notable de sus rendimientos químicos cuando está presente el O_2 en el sistema estudiado. Este resultado sería atribuible al hecho de que en las etapas del mecanismo propuesto (ver Esquema IV) que describen los procesos posibles de formación de estos productos fuera de la caja del solvente aquéllas con participación del O_2 molecular jugarían un rol importante en la formación de los derivados carbonílicos. Una evidencia experimental adicional que avalaría esta propuesta es que la producción de C_2Cl_6 es importante cuando la reacción fotoquímica estudiada se lleva a cabo en atmósfera inerte, mientras que en presencia de oxígeno, dicho fotoproducto se obtiene con muy bajo rendimiento debido a la fácil oxidación de la unidad $\cdot CCl_3$ en presencia de O_2 a fosgeno ($ClCOCl$, agente formilante) (63). Esta especie reaccionaría con **3** en su estado electrónico fundamental para dar finalmente, en un medio etanólico y ácido, los ésteres **20** y **21** siendo éstos fotoproductos secundarios de la reacción estudiada (ver etapas 29 y 30 del mecanismo de reacción propuesto en el Esquema IV).

Cuando se irradió paralelamente una solución metanólica y otra isopropanólica de **3** en presencia de CCl_4 en atmósfera inerte (N_2), según la técnica habitual, al finalizar el período de irradiación ambas soluciones presentaban pH ácido y el análisis cromatográfico (ccd, CG, CG-EM) de ambas mezclas de reacción indicó que durante la irradiación se formaban los fotoproductos **14** y **15**, y que se recuperaba parte de la materia prima **3** inalterada. Los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos **14** y **15** y el porcentaje de conversión de **3** se presentan en la Tabla -27. Como se observa en dicha tabla, los rendimientos químicos son similares en los tres solventes empleados (MeOH, EtOH, iso-PrOH) así como también lo son los porcentajes de conversión de **3** en los mismos.

Asimismo, cuando se irradiaron paralelamente las soluciones metanólica e isopropanólica de **3**, empleando la metodología antes descrita pero en atmósfera de O_2 , se observó que al finalizar el período de irradiación ambas soluciones presentaban pH ácido, y del análisis cromatográfico habitual (ccd, CG, CG-EM), se concluyó que durante la irradiación se formaban los siguientes fotoproductos: i) solución metanólica: **14**, **15**, 1-carbometóxi carbazol (**23**) y 3-carbometóxi carbazol (**24**); ii) solución isopropanólica: **14**, **15**, 1-carboisopropóxi carbazol (**25**) y 3-carboisopropóxi carbazol (**26**); además de recuperarse en ambas experiencias materia prima **3** inalterada. Los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos **14**, **15**, **23**, **24**, **25** y **26** y el porcentaje de conversión de **3** en ambas experiencias, se presentan en la Tabla -27.

Nuevamente, se observó que la presencia de O_2 en los sistemas antes descritos modifica sólo ligeramente el rendimiento químico de formación de **14** y **15**, según se muestra a continuación:

Solvente	R ^(a)	Atmósfera
MeOH	6,2	N ₂
	5,9	O ₂
iso-PrOH	3,9	N ₂
	4,3	O ₂

(a) Relación de rendimientos químicos de fotoproductos : (**15**) / (**14**).

esto nos indicaría nuevamente que la presencia de oxígeno en el sistema no afectaría mayormente la formación de los fotoproductos clorados. Con respecto a los ésteres metílicos **23** y **24** y los ésteres isopropílicos **25** y **26**, como era de esperar, se observa un notable aumento de sus rendimientos químicos debido a la presencia de O_2 en ambos sistemas estudiados. El origen de los mismos, como ya se indicó antes

para la irradiación de **3** en solución etanólica- CCl_4 , resultaría de la reacción de **3** en su estado electrónico fundamental con las especies $\cdot\text{ClCO}$ y Cl_2CO (ambos agentes formilantes) para dar finalmente en un medio alcohólico y ácido, los ésteres **23**, **24** y **25**, **26**, respectivamente, siendo dichos compuestos fotoproductos secundarios de las reacciones estudiadas.

Como ya se indicó antes, el origen del agente formilante ($\cdot\text{ClCO}$) resultaría de la fácil oxidación de la unidad $\cdot\text{CCl}_3$ por la presencia de oxígeno en el medio de reacción a través de una reacción radical en cadena (ver etapa 26 del mecanismo de reacción propuesto en el Esquema IV). Un mecanismo de oxidación análogo para los halometanos por reacción directa de los mismos con O_2 , ha sido propuesta por Sawyer *et al.* (64).

Si bien la presencia de O_2 en los sistemas estudiados no modifica sustancialmente los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos **14** y **15** se observa un aumento de la conversión de la materia prima **3** y un aumento en el rendimiento de formación de los carboalcoxi carbazoles. Por lo tanto, una posible etapa que cabría agregar al mecanismo de reacción propuesto sería la reducción del oxígeno molecular a ión superóxido por un proceso de transferencia electrónica fotoinducida entre el carbazol en su estado electrónico excitado y el O_2 en su estado electrónico fundamental. Desde el punto de vista termodinámico, dicho proceso sería factible ya que cuando se calculó el valor de $\Delta G^0(\text{TE})$ para dicho proceso haciendo uso de la ecuación de Rehm - Weller (ver Capítulo II, ecuación [19]) se obtuvo un valor igual $-38,7 \text{ Kcal / mol}$, ($E_{\text{ox}}(\mathbf{3}) = + 1,16 \text{ volt vs ECS}$, $\Delta E_{\text{exc}}(0,0)(\mathbf{3}) = 82,7 \text{ Kcal / mol}$ y $E_{\text{red}}(\text{O}_2) = - 0,40 \text{ volt vs ECS}$ (65)). Pero dado que la presencia de oxígeno no disminuye notablemente la intensidad de emisión fluorescente de una solución etanólica de **3** así como tampoco afecta mayormente el tiempo de vida del singulete ((τ_0) de **3**), la posibilidad de que dicho proceso ocurra es poco probable, pese a que se trataría de un proceso exergónico ($\Delta G^0(\text{TE}) < 0$). Además, sabiendo que la

concentración máxima de O_2 en EtOH es del orden de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ (12) y teniendo en cuenta que la concentración de CCl_4 en los sistemas irradiados es $5,025 \text{ mol.dm}^{-3}$, estadísticamente el carbazol en su estado electrónico excitado se desactivaría más fácilmente por encuentros con el CCl_4 que con moléculas de O_2 , si bien éste último es más oxidante que el CCl_4 (comparar: $E_{red}(O_2) = -0,40 \text{ volt}$ y $E_{red}(CCl_4) = -0,78 \text{ volt}$). Cabe agregar además, que el carbazol disuelto en una solución etanólica saturada con oxígeno resulta ser muy estable en el estado fundamental. Este resultado es predecible desde el punto de vista termodinámico ya que teniendo en cuenta los valores de los potenciales electroquímicos de la hemirreacción de oxidación del carbazol en su estado electrónico fundamental ($E_{ox}(\mathbf{3}) = 1,16 \text{ volt vs ECS}$) y de la hemirreacción de reducción del O_2 ($E_{red}(O_2) = -0,40 \text{ volt vs ECS}$) y calculamos el valor de $\Delta G^0(TE)$, haciendo uso de la ecuación [19] (ver Capítulo II), este valor resulta ser igual a $+44,04 \text{ Kcal / mol}$. Este resultado nos indica que la oxidación del carbazol en su estado electrónico fundamental es altamente endergónica, no siendo termodinámicamente factible. Además, se preparó una solución etanólica de **3** saturada con oxígeno la que fue dejada en la oscuridad por un período de 30 horas. Finalizado dicho período se comprobó, luego del análisis cromatográfico habitual (ccd, CG), que se recuperaba totalmente la materia prima **3** y al solvente inalterados, lo que nos indica nuevamente que el carbazol en su estado electrónico fundamental es estable frente al oxígeno.

Con el objeto de verificar el carácter radical de la formación de los productos oxigenados, se irradió una solución etanólica de **3** en atmósfera normal (aire) en presencia de CCl_4 y ciclohexeno, empleando la misma metodología antes descripta. Cuando finalizó el período de irradiación se observó que la solución presentaba un pH ácido y el análisis cromatográfico habitual (ccd, CG, CG-EM) de la mezcla de reacción mostró que se formaban los fotoproductos **14**, **15**, **20** y **21** además de recuperarse materia prima **3** inalterada. Los rendimientos químicos de formación de

los fotoproductos y el porcentaje de conversión de la materia prima **3** se presentan en la Tabla -27. Nuevamente, se observó que la presencia de O₂ modificó solo ligeramente el rendimiento químico de formación de **14** y **15**, según se muestra a continuación:

Solvente	R (a)	Atmósfera
EtOH	7,1	N ₂
EtOH	6,6	O ₂
EtOH (b)	6,5	aire

(a) Relación de rendimientos químicos: (15) / (14). (b) En presencia de 0,01 mol.dm⁻³ de ciclohexeno.

siendo aún más notable el hecho que la presencia de ciclohexeno (atrapante de radicales, "scavenger") no modificó significativamente los porcentajes de formación de los fotoproductos **14** y **15**, lo que estaría de acuerdo, que dichos fotoproductos se formarían en la caja del solvente. Como era de esperar, la presencia de ciclohexeno en el sistema produjo una drástica disminución de los fotoproductos **20** y **21** (ver Tabla -27), lo que indicaría que dicho atrapante de radicales reaccionaría con la especie ·CCl₃, inhibiendo de esta manera la propagación de la cadena radical que lleva a la generación de la unidad ·COCl o bien reaccionando con esta unidad (ver Esquema IV).

Además, con el objeto de mostrar que efectivamente en los sistemas está presente la unidad ·CCl₃, pese a que no pudimos detectarla como tal unida al carbazol, se decidió usar como atrapante de radicales más específico al α-metil estireno, debido a que es conocida la capacidad que presenta éste de incorporar en su estructura a la unidad ·CCl₃ manteniéndola como tal, (Y. Ito *et al.* (66), obtención de 2-fenil-4,4,4-tricloro-1-buteno irradiando una solución de α-metil estireno en presencia de CCl₄, empleando a la tetra-fenil porfirina de Zn (TPPZn) como

fotosensibilizador y una $\lambda_{\text{exc}} = 520 \text{ nm}$). Para ello se irradió una solución etanólica de **3** en atmósfera de O_2 en presencia de CCl_4 y α -metil estireno, empleando la metodología descrita en la parte experimental E-9. Finalizado el período de irradiación se comprobó que la solución presentaba un pH ácido y luego del análisis cromatográfico habitual (ccd, CG, CG-EM) se observó que se formaban los fotoproductos esperados: **14** (5,7%), **15** (28,9%), **20**(0,7%) y **21**(0,4%), habiéndose convertido **3** en un 35,7%, detectándose además los productos debidos tanto a la incorporación de la unidad $\cdot\text{CCl}_3$ en la estructura del α -metil estireno y los resultante de su oxidación. Estos productos resultaron ser: 2-fenil-4,4,4-tricloro-1-butenol (25,3%) y ácido 2-fenil propanóico (62,7%).

De los resultados obtenidos se concluye nuevamente que: (i) la presencia de α -metil estireno (*scavenger*) no modifica los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos **14** y **15** como tampoco ocurría en presencia de O_2 o de ciclohexeno, lo que estaría de acuerdo con que dichos fotoproductos se formarían en la caja del solvente; (ii) la presencia de α -metil estireno en el sistema estudiado produjo una drástica disminución de los fotoproductos **20** y **21** (ver Tabla -27) debido a que dicho atrapante de radicales reacciona eficientemente con la unidad $\cdot\text{CCl}_3$, como puede observarse en esta experiencia al haberse aislado y caracterizado al 2-fenil-4,4,4-tricloro-1-butenol, inhibiéndose de esta manera la etapa de propagación de la cadena radical donde la unidad $\cdot\text{CCl}_3$ se oxidaría a COCl . Además, teniendo en cuenta que el α -metil estireno se oxida fácilmente a ácido 2-fenil propanóico (aislado, identificado y caracterizado en esta experiencia) consumiendo el O_2 presente en el medio de reacción (66), nuevamente se confirma que la presencia de O_2 es indispensable para que ocurra la oxidación de la unidad responsable de la formación de los ésteres **20** y **21**. De esta experiencia también se concluye que la especie $\cdot\text{CCl}_3$ presente en el medio de reacción no forma fotoproductos estables del carbazol del tipo triclorometil carbazol.

Paralelamente, se decidió estudiar la reacción de transferencia electrónica fotoinducida, en atmósfera de O_2 , entre el carbazol y los aceptores de electrones $CHCl_3$ y $CHBr_3$ en reemplazo del CCl_4 , con el objeto de analizar si las unidades $\cdot CHCl_2$ y $\cdot CHBr_2$ una vez formadas, se incorporaban a la estructura carbazólica como tales o en su forma oxidada como carbaldehído o bien como carboxilato.

Para ello se irradiaron paralelamente las soluciones etanólicas de **3** en atmósfera saturada con O_2 en presencia de $CHCl_3$ y $CHBr_3$, respectivamente, empleando la metodología descrita en la parte experimental E-12. Finalizado el período de irradiación se observó que ambas soluciones presentaban un pH ácido y luego del análisis cromatográfico habitual (ccd, CG, CG-EM) se observó que en ambas soluciones se formaban, además de los halo-derivados (**14**, **15**, **27**: 1-bromo carbazol, **28**: 3-bromo carbazol, **29**: 3,6-dibromo carbazol y **30**: 6-bromo-3-carboxaldehído carbazol, dos nuevos fotoproductos los que resultaron ser: 1-carboxaldehído carbazol (**31**) y 3-carboxaldehído carbazol (**32**). Los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos y el porcentaje de conversión de la materia prima obtenidos para ambas experiencias se presentan en la Tabla -28. Como era de esperar los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos halogenados (cloro y bromo derivados del carbazol) resultaron ser menores que el de los fotoproductos carboxilados y en el caso en que se usó al $CHBr_3$ como aceptor de electrones, los fotoproductos mayoritarios resultaron ser los productos formilados.

Tabla -28. Irradiación de carbazol en EtOH en presencia de diferentes halometanos^(a). Rendimiento químico de los productos obtenidos.

A ^(c)	Tiempo (horas)	Conv. de 3 (%)	Fotoproductos (%) ^(b)							
			14	15	31	32	27	28	29	30
CHCl ₃	30	12,2	0,5	1,9	6,4	3,8	—	—	—	—
CCl ₄	26	37,8	4,4	29,1	7,8	7,7	—	—	—	—
CHBr ₃	32	90	—	—	—	9,4	1,3	14,9	10,5	46,3

(a) [3]: $5,98 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³; $\lambda_{exc} > 320$ nm; recipiente contenedor de vidrio Pyrex; temperatura: 298 K.

(b) Calculados por CGL a partir de la concentración inicial de 3. (c) Aceptores de electrones.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se observa que las unidades .CHX₂ (X = Cl, Br) se oxidan fácilmente por la presencia del O₂ en los sistemas antes descritos a través de una reacción radical en cadena (ver etapa 26 del Esquema IV) para generar el agente formilante (-CHO o -ClCHO) con la notable particularidad, a diferencia de lo observado en las experiencias con CCl₄, que en ambas experiencias el carbono carbonílico formado retendría en su estructura el hidrógeno proveniente del aceptor de electrones empleados (CHCl₃ y CHBr₃). Es interesante destacar una vez más que no se detectaron productos derivados del carbazol que mantuvieran en su estructura la unidad -CHX₂ como tal.

Paralelamente, se irradió una solución etanólica de 3 en presencia de CCl₄ en atmósfera normal en un banco óptico (ver metodología descrita en la parte experimental F-3) haciéndose uso de una lámpara de Hg de mayor potencia ($I_0 = 1,09 \times 10^{-6}$ einstein / min) durante 75 minutos. Finalizado el período de irradiación se

comprobó nuevamente que la solución presentaba un pH ácido y luego de analizar por cromatografía gaseosa la mezcla de reacción se observó que se formaban los fotoproductos : **14**, **15**, **21**, **22** (3,6-dicarboetoxi carbazol), **33** (1-carboetoxi-6-cloro carbazol) y **34** (3-carboetoxi-6-cloro carbazol), además de recuperarse materia prima **3** inalterada. Los métodos empleados para la caracterización e identificación de los fotoproductos se indican en la parte experimental F-1. Los rendimientos químicos y las eficiencias cuánticas de esta reacción se presentan en la Tabla -29.

Tabla-29. Irradiación de **3** en EtOH en presencia de $\text{CCl}_4^{(a)}$. Rendimiento químico y eficiencia cuántica de los productos obtenidos.

	3	14	15	21	22	33	34
(%)(b)	30	3,4	3,8	5,4	27,9	5,3	18,9
$\phi^{(c)}$	0,154	0,005	0,006	0,008	0,043	0,008	0,029

(a) [**3**]: $5,98 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$; atmósfera: normal; λ_{exc} : 313 nm; temperatura: 298 K.(b) Calculados por CG a partir de la concentración inicial de **3**. (c) Determinados empleando la metodología descrita en el punto D-16.

Como era de esperar, un aumento en la potencia de la lámpara produce una complicación en la reacción estudiada favoreciéndose la formación de fotoproductos secundarios polisustituídos tales como **22**, **33** y **34**. Dicha modificación queda también expresada en los valores de la constante de velocidad de reacción observada (K_{obs}) para cada I_0 empleado :

I_0 (Einstein / min)	$7,39 \times 10^{-7}$	$1,09 \times 10^{-6}$
K_{obs} (seg-1)	$1,05 \times 10^{-5}$	$4,05 \times 10^{-4}$

Además, empleando una lámpara de mayor potencia se logra una disminución del orden de la escala de tiempo necesario para obtener la misma transformación, lográndose así una mayor conversión de la materia prima y a su vez una rápida modificación del medio de reacción favoreciéndose una mayor formación del agente formilante, el que reaccionaría fácilmente con la materia prima **3** así como con los fotoproductos primarios **14** y **15** presentes en el medio de reacción para dar los haloésteres **33** y **34** y con el fotoproducto secundario **21** para dar el diéster **22**.

Con el objeto de estudiar la estabilidad fotoquímica del principal fotoproducto de la reacción, se llevó a cabo la irradiación de una solución etanólica de **15** en presencia de CCl_4 empleando la metodología antes descrita (banco óptico). Finalizado el período de irradiación (75 minutos), se verificó por cromatografía gaseosa que se recuperaba la materia prima **15** inalterada. Si bien en la solución etanólica de **15** el fluoróforo absorbe luz a $\lambda_{\text{exc}} = 313 \text{ nm}$ excitándose a su estado electrónico singulete, la presencia de Cl en su estructura probablemente favorece el cruzamiento intersistemas ($S_1 \rightarrow T_1$), no resultando fotorreactivo el estado excitado preferentemente poblado (T_1). Un efecto intramolecular del tipo "átomo pesado" (34) justificaría dicho resultado, estando esto también de acuerdo con la baja intensidad de emisión fluorescente que mostró este sustrato en solución etanólica (ver Capítulo I) comparándola con la intensidad de emisión fluorescente de **3** en el mismo solvente.

Con el objeto de analizar el efecto de la polaridad del solvente sobre la reacción fotoquímica estudiada, se irradiaron paralelamente, soluciones de **3** en atmósfera inerte y en presencia de CCl_4 , en diferentes solventes (hexano, CCl_4 , benceno, *ter*-BuOH, MeCN, *iso*-PrOH, EtOH, MeOH) empleando la metodología descrita en la parte experimental E-6. Finalizado el período de irradiación se

observó, en todos los casos, que dichas soluciones presentaban un pH ácido excepto cuando el solvente empleado fue hexano. Luego de neutralizar las soluciones, el análisis por cromatografía gaseosa (CG, CG - EM) de la mezcla de reacción nos indicó que se formaban los fotoproductos **14** y **15**, además de recuperarse materia prima **3** inalterada. Los rendimientos químicos de formación de los productos se presentan en la Tabla -30.

Tabla -30. Irradiación de **3** en diferentes solventes^(a). Rendimientos químicos de formación de **14** y **15**.

N°	Solvente	$E_T(30)^{(b)}$	$\pi^*^{(c)}$	η (cP) ^(d)	% 14	% 15	$\log[(\%15) / (\%14)]$
1	Hexano	31,2	- 0,04	0,326	---	---	
2	CCl ₄	32,4	0,28	0,969	2,4	10,4	0,64
3	Benceno	34,5	0,59	0,652	3,2	14,2	0,65
4	ter-BuOH	43,3	0,41	3,32	5,4	26,0	0,68
5	MeCN	45,6	0,75	0,34	4,7	25,8	0,74
6	iso-PrOH	48,4	0,48	1,77	5,3	28,7	0,73
7	EtOH	51,9	0,54	1,20	4,3	30,4	0,85
8	MeOH	55,4	0,60	0,59	5,2	32,4	0,80

(a) Concentración de **3**: $5,98 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³; CCl₄: 5,024 mol.dm⁻³. (b) $E_T(30)$: escala de polaridad de solventes de Reichardt. (c) π^* : polarizabilidad del solvente de Taft. (d) η (cP): viscosidad del solvente (40).

En dicha tabla los solventes utilizados fueron ordenados según su polaridad creciente de acuerdo a los valores del parámetro de Reichardt ($E_T(30)$) (12). A nuestro criterio, una forma rápida de analizar el posible efecto del solvente sobre la reacción fotoquímica estudiada, consistió en expresar, por ejemplo, los porcentajes

de formación de los fotoproductos ($\%P_{rel} = \%15 + \%14$) en los distintos solventes utilizados relativos al solvente de menor polaridad, siendo éste el CCl_4 ya que no se observó reacción fotoquímica cuando el solvente empleado fue hexano. Dicha correlación se presenta a continuación:

Solvente	CCl_4	Benceno	ter-BuOH	MeCN	iso-PrOH	EtOH	MeOH
$\% P_{rel}$	1	1,36	2,45	2,39	2,66	2,71	2,94
$E_T(30)$	32,4	34,5	43,3	45,6	48,4	51,9	55,4

Estos resultados indicarían que no hay un efecto del solvente muy marcado en el proceso asociado con la formación de los fotoproductos **14** y **15**, lo que estaría de acuerdo nuevamente con que dichos fotoproductos se formarían en la caja del solvente luego de haber ocurrido la aproximación del par donador-aceptor con formación de un complejo de encuentro de carácter más polar que las especies aisladas, seguido de la transferencia electrónica irreversible de tipo "outer-sphere". Esto explicaría la tendencia observada ya que a mayor polaridad del solvente mayor es el rendimiento de formación de productos (Tabla -30). Estos resultados nos llevaron a realizar un análisis más amplio del efecto del solvente en la reacción estudiada.

Los controles cromatográficos (CG, CG-EM) luego de la irradiación de las soluciones de **3** en los distintos solventes mencionados mostraron que, la formación de los fotoproductos **14** y **15** sigue un mismo tipo de cinética de formación (ver Capítulo (IV)). En consecuencia la relación de los porcentajes de formación de dichos fotoproductos, expresados como $\log [(\%15) / (\%14)]$ (ver Tabla -30), es igual a la relación de las constantes específicas de la velocidad de formación de los mismos, expresados como $\log [k_{15} / k_{14}]$, quedando contenido en dicho cociente el posible efecto del solvente sobre la reacción de transferencia electrónica

fotoinducida que se estudia. De esta manera, y a partir de los porcentajes de formación de **14** y **15** obtenidos para cada uno de los solventes antes mencionados (Tabla -30), se correlacionaron los valores de $\log [(\%15) / (\%14)]$ con parámetros asociados a diferentes propiedades del solvente: 1) polaridad, $E_T(30)$ (12); 2) polaridad-polarizabilidad, π^* (66) y 3) viscosidad, η (40). Los resultados obtenidos de dichas correlaciones se presentan en las Figuras -38(a), -38(b) y -38(c).

De las representaciones gráficas que se muestran en las Figuras -38(a) y -38(b) se concluye nuevamente que el solvente no tiene una participación importante en la etapa de formación de los fotoproductos **14** y **15**, si bien se observa una tendencia creciente en sus rendimientos al aumentar la polaridad ($E_T(30)$) así como la polarizabilidad (π^*) del medio. La leve inclinación que presentan las rectas (a) y (b) serían atribuibles al hecho de que la formación del complejo donador-aceptor (excíplete) va acompañada de un desarrollo de carga parcial mayor (generación de un dipolo permanente mayor) respecto de las mismas especies aisladas, por lo que un aumento en la polaridad del solvente favorecería la formación de dicho complejo, y la posterior desactivación del mismo vía la formación de los fotoproductos **14** y **15**, sobre los otros procesos competitivos de desactivación posibles: luminiscencia (fluorescencia), conversión interna (liberación de calor al medio) y conversión inter sistemas. Este resultado estaría de acuerdo con la clasificación de los excípletes propuesto por Weller (67) en base al grado de transferencia de carga (Δ) desarrollado en dicho complejo. El valor de Δ se calcula a partir de parámetros medibles experimentalmente, haciendo uso de la siguiente expresión:

$$\Delta \text{ (Kcal / mol)} = \Delta E_{\text{exc}}(0,0) - 23,06.(E_{\text{ox}}(\text{D}) - E_{\text{red}}(\text{A})) \quad [29]$$

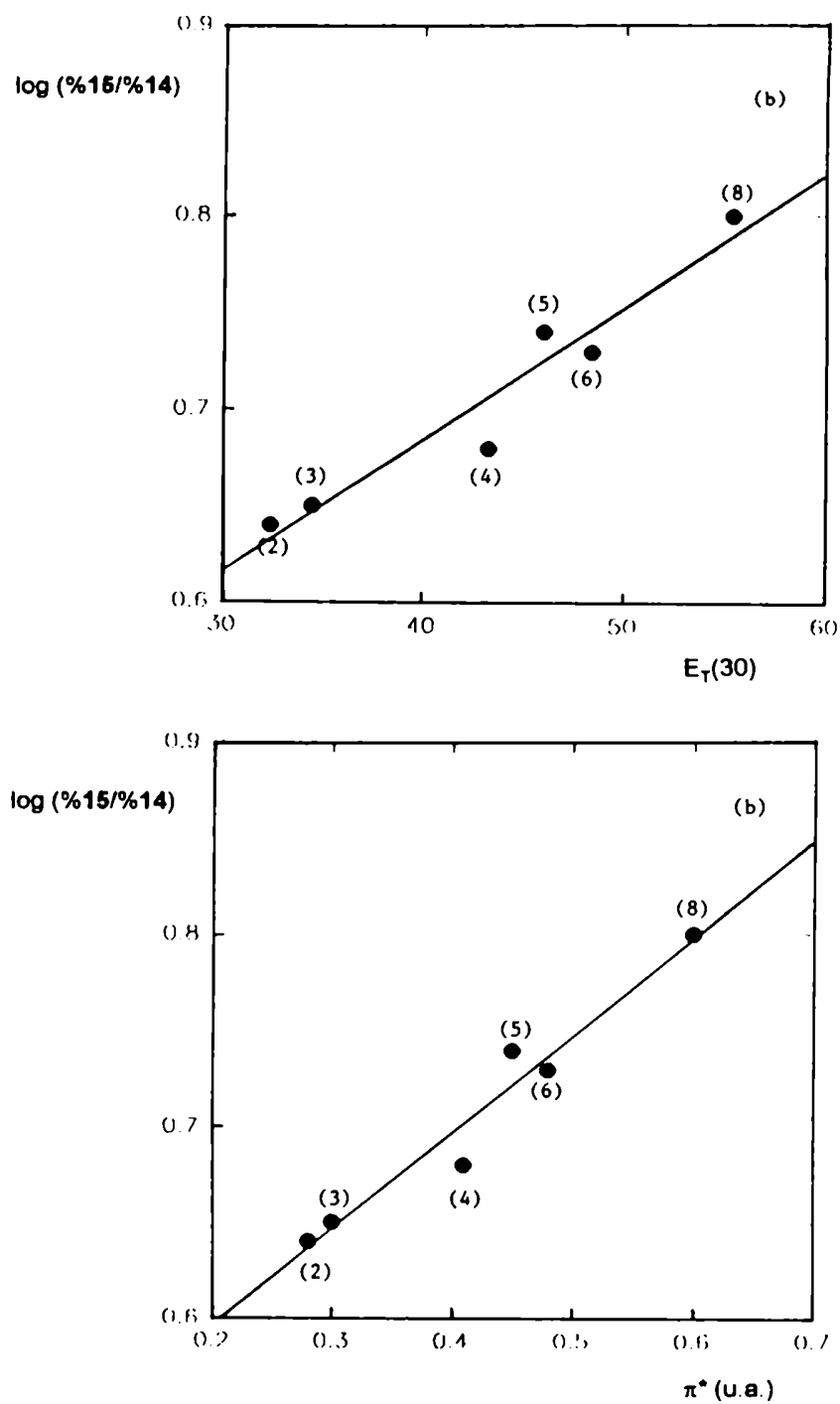


Figura -38. $\log[(\%15)/(\%14)]$ vs los parámetros asociados a diferentes propiedades del solvente. (a) polaridad, $E_T(30)$; (b) polaridad - polarizabilidad, π^* . Los números corresponden a los solventes indicados en la Tabla -30.

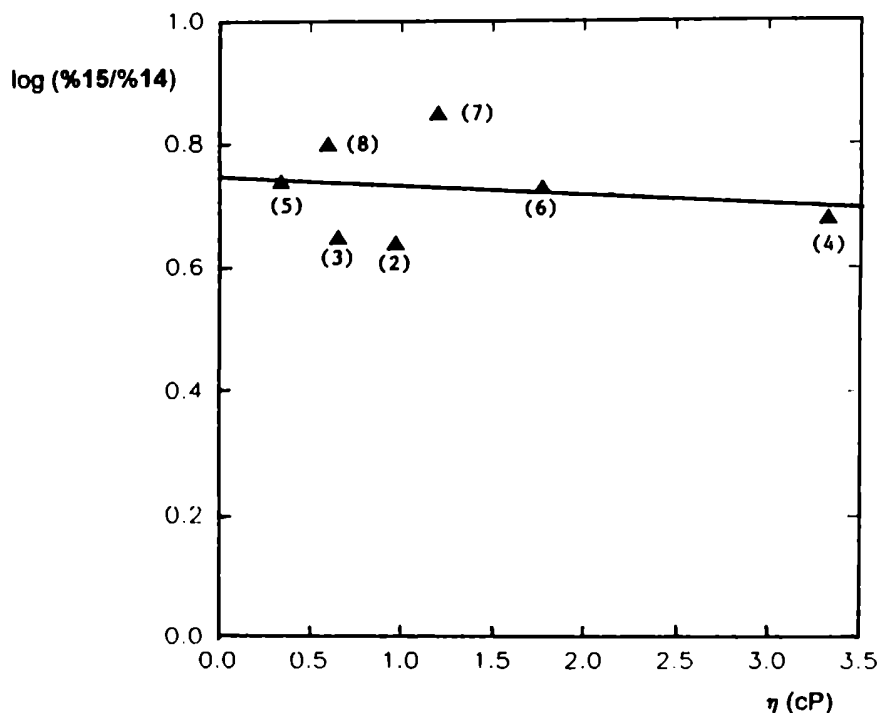


Figura -38(c). $\text{Log}[(\%15)/(\%14)]$ vs la viscosidad del medio (η). Los números corresponden a los solventes indicados en la Tabla -30.

De acuerdo a la clasificación de Weller, valores de Δ mayores que 8,07 Kcal/mol indican que el complejo donador-aceptor (exciplete) formado presenta una total transferencia de carga ($D^* + A \longleftrightarrow (D^* \dots A) \longrightarrow (D^+ ; A^-)$), mientras que para valores de Δ menores que 4,61 Kcal/mol el complejo donador-aceptor formado presenta sólo una parcial transferencia de carga ($D^* + A \longleftrightarrow (D^* \dots A) \longleftrightarrow (D^{\delta+} \dots A^{\delta-})$). Con el objeto de demostrar que de acuerdo al posible desarrollo de carga (Δ) que se produce en el complejo donador-aceptor (exciplete), éste se vería estabilizado frente a un aumento de la polaridad del medio, se calcularon los valores

de Δ para el par donador-aceptor (carbazol- CCl_4) en diferentes solventes. Los valores calculados de Δ haciendo uso de la ecuación [29], se presentan a continuación:

Solvente	$\Delta E_{\text{exc}}(0,0)$ (Kcal / mol) ^(a)	Δ (Kcal / mol) ^(b)
CCl_4	79,3	34,6
EtOH	78,9	34,2
MeCN	78,5	33,8

(a) Determinado por espectroscopía electrónica de absorción y de emisión fluorescente.

(b) Calculado por la ecuación [29]; $E_{\text{ox}}(\text{D}) = + 1,16$ volt vs ECS, $E_{\text{red}}(\text{A}) = - 0,78$ volt vs ECS.

De los valores de Δ obtenidos para el sistema carbazol- CCl_4 se concluye que en los tres solventes seleccionados el complejo donador - aceptor formado presenta una total transferencia de carga según la clasificación propuesta por Weller ya que en todos los casos los valores de Δ son mayores que 8,07 Kcal / mol. Por lo tanto, un aumento de la polaridad ($E_T(30)$) y de la polarizabilidad (π^*) del solvente estabilizaría al complejo donador-aceptor formado favoreciendo la transferencia electrónica ($\text{D}^+;\text{A}^-$), y en consecuencia la formación de los fotoproductos **14** y **15**, como bien queda reflejado éste comportamiento en las representaciones gráficas 38(a) y 38(b).

De la Figura -38(c) se concluye que un aumento de la viscosidad del medio (η) no afecta significativamente y en forma coherente la distribución de los fotoproductos **14** y **15**, lo que nos indicaría una vez más, que dichos fotoproductos se formarían en la "caja del solvente", no afectando en forma directa al proceso la mayor o menor viscosidad del medio de reacción.

Paralelamente, se repitieron las irradiaciones de soluciones de **3** en atmósfera inerte en presencia de CCl_4 en solventes tales como: benceno, iso-PrOH, EtOH y MeCN (ver metodología descrita en la parte experimental E-8) con el objeto de

analizar el efecto del solvente (polaridad, $E_T(30)$ y de la capacidad donora de hidrógeno del mismo, (α) (68)) en la formación de HCl en la reacción fotoquímica estudiada. Para ello se tomaron alícuotas de la solución de **3** irradiada durante distintos intervalos de tiempo, las que fueron puesta en contacto con agua de-ionizada (MilliQ) y luego de separar las fases acuosas y llevarlas a volumen, se las tituló con una solución de NaOH (69). Los resultados obtenidos empleando la metodología antes descripta se presenta en la Figura -39.

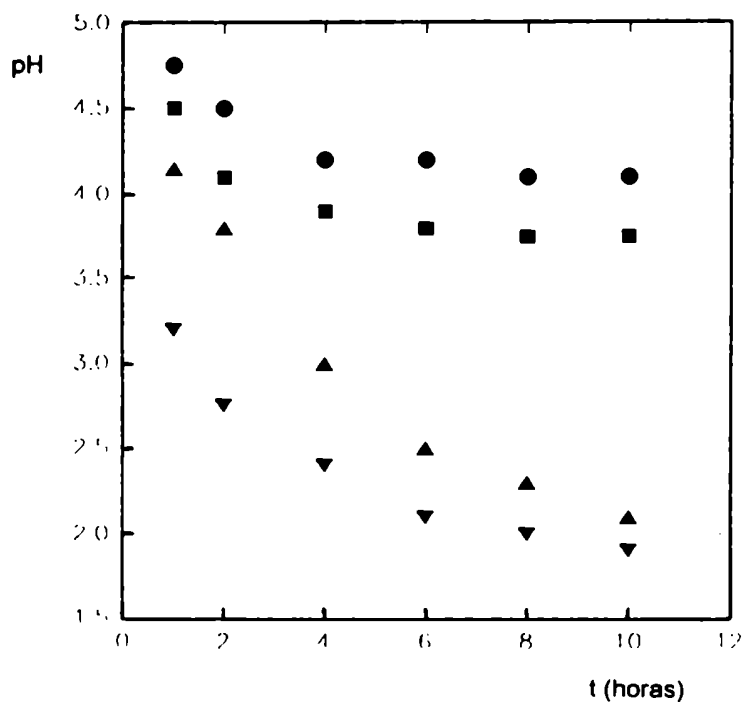


Figura -39. Variación del pH en función del tiempo durante la irradiación de una solución de **3** en: (●) benceno, (■) MeCN, (▼) EtOH, (▲) iso-PrOH.

Dado que el pH disminuye rápidamente durante la irradiación de las soluciones de **3** (Figura -39) y debido a la posible participación del solvente en reacciones

secundarias que generan HCl, las que involucrarían especies radicalarias que se generan durante la irradiación a tiempos largos desvirtuándose por lo tanto el objetivo de este análisis, se decidió estudiar el efecto del solvente sobre la formación de HCl solamente durante la primera hora de irradiación de 3, obteniéndose así los siguientes valores de pH:

Solvente	pH (t = 1 hr)	$E_T(30)^{(a)}$	α (HBD) ^(b)
(1) Benceno	4,8	34,5	0,00
(2) MeCN	3,5	45,6	0,19
(3) iso-PrOH	3,2	48,4	0,76
(4) EtOH	2,2	51,9	0,86

^(a) Referencia (12); ^(b) Referencia (68).

Los valores obtenidos de pH para cada solvente se correlacionaron con los parámetros del solvente: $E_T(30)$ (12) y α (68), obteniéndose de su correlación las gráficas que se muestran en la Figura -40(a) y -40(b).

A partir de ambas figuras ((a) y (b)) se concluye que el pH disminuye con el aumento de la polaridad ($E_T(30)$) y la capacidad donora de hidrógeno (α) del solvente empleado, favoreciéndose de esta manera la formación de HCl. Este resultado estaría de acuerdo con el hecho de que el HCl se originaría por reacción tanto entre el ión Cl^- generado por la transferencia electrónica primaria como entre el radical $Cl\cdot$, generándose éste a partir del radical $CCl_3\cdot$ en la etapa de propagación de la reacción radical, y el solvente empleado (70), el que actuaría como donador de hidrógeno (ver Esquema IV).

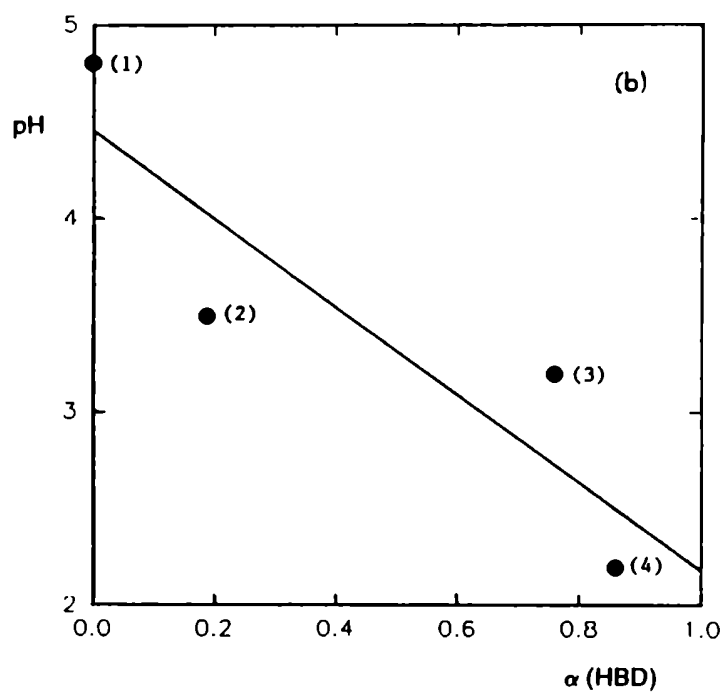
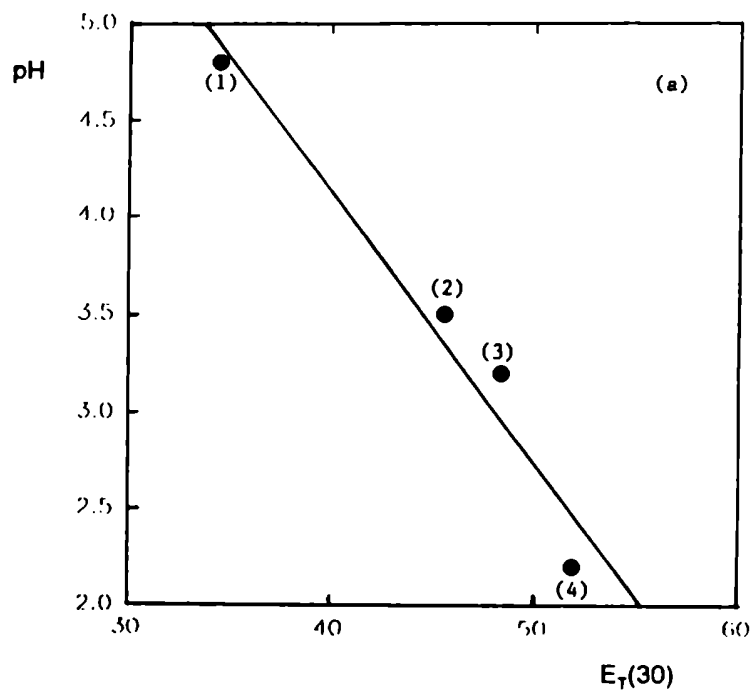


Figura -40. pH vs parámetros del solvente (a) $E_T(30)$ y (b) $\alpha(HBD)$, para las soluciones de **3** irradiadas en presencia de CCl_4 . (1) Benceno; (2) MeCN; (3) iso-PrOH; (4) EtOH.

Además, este resultado encuentra también correlación con los valores del rendimiento cuántico de formación de HCl (ϕ_{HCl}) medidos en cada experiencia, los que se muestran en la Tabla-31.

Tabla -31. Valores obtenidos de ϕ_{HCl} en diferentes solventes.

Solvente	Benceno	MeCN	iso-PrOH	EtOH
$\phi_{\text{HCl}}^{(a)}$	0,0036	0,071	0,142	1,423
α (HBD)	0,00	0,19	0,76	0,86

^(a) $\phi_{\text{HCl}} = \Delta n_{\text{HCl}} / I_a \cdot t$; Actinómetro: Ferrioxalato de Potasio, $I_0 = 7,39 \times 10^{-7}$ eistein / min.

Evidentemente, al aumentar la capacidad donora de hidrógeno (α) del solvente, los valores de ϕ_{HCl} aumentan en el mismo sentido, lo que nos indicaría que el solvente participa en la etapa de propagación de la reacción radicalaria de las especies antes mencionadas ($\text{Cl}\cdot$, $\text{CCl}_3\cdot$). Además, si tenemos en cuenta que el rendimiento cuántico de desaparición de materia prima **3** (ϕ_3) en los solventes MeCN, iso-PrOH y EtOH, no es mayor que 0,067 u.a. (determinado para conversiones de **3** no mayores que 5%) y comparamos este valor con los valores de ϕ_{HCl} determinados en las mismas experiencias, se concluye que ϕ_{HCl} es siempre mayor que ϕ_3 , lo que estaría de acuerdo una vez más con la propuesta de que el solvente reaccionaría por un mecanismo en cadena con las especies reactivas formadas en el proceso primario, siendo más notoria esta interacción en los casos en que el solvente empleado presenta una notable capacidad donora de hidrógeno (α), tal como es el caso del iso-PrOH y del EtOH.

Estos resultados concuerdan con los descritos por Schlicht *et al.* (70) al irradiar mezclas de CCl_4 y MeOH en presencia de naftaleno. Estos autores, a

diferencia de lo que describieron McGimpsey *et al.* (71) encuentran que el ϕ_{HCl} es mayor que el $\phi_{\text{desaparición}}$ de CCl_4 proponiendo por lo tanto un mecanismo radical en cadena para la formación del HCl.

Con el objeto de obtener información adicional sobre el mecanismo de formación de los fotoproductos **14** y **15**, teniendo en cuenta la hipótesis de que el mismo ocurre en la caja del solvente al reaccionar el catión radical carbazol ($\text{HCA}^{+\cdot}$) y el anión Cl^- (ver etapa 12 del Esquema IV) se decidió realizar un estudio espectroscópico y fotoquímico con una solución etanólica de **3** en presencia de *p*-diciano benceno (*p*-DCNB), usando a éste como posible aceptor de electrones en reemplazo del CCl_4 . El sistema seleccionado tenía por objeto generar al catión radical de **3** ($\text{HCA}^{+\cdot}$) por una vía diferente, usándose además LiCl como fuente de anión cloruro. En primer lugar se determinó la factibilidad termodinámica del proceso de transferencia electrónica fotoinducida entre el carbazol en su estado electrónico excitado y el *p*-DCNB en su estado electrónico fundamental. Para ello se calculó el valor de $\Delta G^0(\text{TE})$ haciendo uso de la ecuación de Rehm - Weller (ver ecuación [19], Capítulo II) conociéndose los valores de los potenciales electroquímicos de oxidación del carbazol ($E_{\text{ox}}(\text{D}) = +1,16$ volt vs ECS) (38) y de reducción del *p*-DCNB ($E_{\text{red}}(\text{A}) = -1,60$ volt vs ECS) (72) y la energía de excitación de **3** ($\Delta E_{\text{exc}}(0,0) = 82,7$ Kcal / mol). El valor calculado de $\Delta G^0(\text{TE})$ resulta ser igual a $-12,1$ Kcal / mol, lo que indicaría que dicho proceso de transferencia electrónica es termodinámicamente factible y exergónico. Teniendo en cuenta este resultado se estudió el quenching de la fluorescencia de la solución etanólica de **3** por el agregado de cantidades variables de una solución de *p*-DCNB (uso de la ecuación de Stern - Volmer, ver parte experimental **G-12**). Esta experiencia mostró que el *p*-DCNB quenchea eficientemente la emisión fluorescente de **3**, obteniéndose por dicho método un valor de la constante de Stern-Volmer (K_{sv}) igual a $173,7 \text{ M}^{-1}$. Haciendo uso de la ecuación

[5] y sabiendo que el tiempo de vida media de emisión fluorescente de **3** (τ_0) en EtOH es igual a 15 nseg (31), se calculó el valor de la constante de velocidad de quenching (K_Q) para el sistema estudiado cuyo valor es igual a $1,16 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}$. Esto indica que el quenching de la emisión fluorescente de **3** por el *p*-DCNB es un proceso que ocurre a una velocidad próxima a la de difusión de dichas especies en el medio etanólico ($K_{\text{dif}} (\text{EtOH}) = 5,84 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}$). Debido a que al realizar el estudio fotoquímico se emplea una solución etanólica de **3** en presencia simultánea de *p*-DCNB y LiCl, fue necesario analizar si la sal agregada también afectaba la emisión fluorescente de **3**. Para ello se estudió el posible quenching de la emisión fluorescente de **3** por agregado de cantidades crecientes de una solución etanólica de LiCl observándose que el agregado de ésta no afecta significativamente la emisión fluorescente del carbazol. El conjunto de datos obtenidos en los diferentes estudios de quenching de la fluorescencia de **3** antes mencionados, se muestran en la parte experimental G-12.

Teniendo en cuenta los resultados espectroscópicos y de factibilidad termodinámica antes mencionados, se realizó el estudio fotoquímico del sistema a escala preparativa. Para ello se irradió una solución etanólica de **3** en presencia de *p*-DCNB y LiCl en atmósfera inerte (Ar) con una lámpara de Hg de presión media, empleando la metodología descrita en la parte experimental E-14. Completado el periodo de irradiación (20 horas) y luego del análisis cromatográfico (ccd y CG) de la mezcla de reacción, se comprobó que se recuperaba la materia prima **3** y el *p*-DCNB, inalterados. Cabe agregar que en el sistema antes descrito, el carbazol era la única especie química capaz de absorber luz a la longitud de onda de excitación empleada ($\lambda > 320 \text{ nm}$).

Con el objeto de complementar el estudio espectroscópico y fotoquímico antes descrito, se decidió utilizar diferentes aceptores de electrones tales como: *p*-cloro benzonitrilo (*p*-ClCNB), ácido tereftálico (a-TFT) y *p*-cloranilo, usando a cada uno de

ellos en reemplazo del CCl_4 como posible aceptor de electrones, para generar el catión - radical del carbazol ($\text{HCA}^{\bullet+}$), usándose nuevamente el LiCl como fuente de iones cloruros. Como en el ejemplo antes descrito se determinó en primer lugar la factibilidad termodinámica del proceso de transferencia electrónica fotoinducida entre el carbazol en su estado electrónico excitado y los aceptores de electrones (*p*-CICNB, *a*-TFT, *p*-cloranilo) en su estado electrónico fundamental, calculándose los valores de $\Delta G^0(\text{TE})$ para cada uno de ellos (ecuación de Rehm-Weller, [19]). Paralelamente, se estudió la posibilidad de quenching de la emisión fluorescente de una solución etanólica de **3** por agregado, en experiencias paralelas, de los distintos aceptores de electrones (ecuación de Stern-Volmer, ver parte experimental **G-12**), observándose que éstos quenchean eficientemente la emisión fluorescente de **3**. Se obtuvieron los valores de las constantes de Stern-Volmer (K_{SV}) y por medio de la ecuación [5] y sabiendo que el valor de $\tau_0(\text{carbazol})$ en EtOH es igual a 15 nseg, se calcularon los valores de las constantes de quenching (K_Q) para cada sistema estudiado. Los valores obtenidos de $\Delta G^0(\text{TE})$ y K_Q para cada uno de los sistemas antes mencionados se presentan en la Tabla -32.

Tabla -32. Valores de $\Delta G^0(\text{TE})$ y de K_Q calculados para **3** en presencia de diferentes aceptores de electrones^(a).

Aceptor de electrones	$E_{\text{red}}(\text{A})$ (volt vs ECS) ^(b)	$\Delta G^0(\text{TE})$ (Kcal / mol)	K_Q ($\text{M}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}$)
<i>p</i> - CICNB	- 2,18	- 10,0	$1,51 \times 10^{10}$
<i>a</i> - TFT	- 1,83	- 18,0	$1,66 \times 10^{10}$
<i>p</i> - DCNB	- 1,60	- 12,1	$1,16 \times 10^{10}$
<i>p</i> - Cloranilo	+ 0,02	- 56,4	$9,43 \times 10^{11}$

^(a) Solución etanólica. ^(b) Valores obtenidos de la referencia (42).

Los valores calculados de $\Delta G^0(\text{TE})$ para el *p*-DCNB y el a-TFT indicarían que dichos procesos de transferencia electrónica son termodinámicamente factibles y exergónicos, indicando los valores obtenidos de K_Q que para dichos aceptores de electrones el quencheo de la emisión fluorescente de **3** ocurriría a una velocidad del orden a la que difunden dichas especies en medio etanólico ($k_{\text{dif}}(\text{EtOH}) = 5,84 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}$). Para el caso en que se usó al *p*-cloranilo como aceptor de electrones se obtuvo un valor de K_Q mucho mayor que la K_{dif} alcanzable en EtOH. Este resultado nos indica que el carbazol y el *p*-cloranilo interaccionan posiblemente vía la formación de un complejo de transferencia de carga (CTC) en el estado electrónico fundamental. Dicha posibilidad fue confirmada cuando se registraron los espectros electrónicos de absorción de una solución etanólica de carbazol ($5,98 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) en presencia de cantidades crecientes de *p*-cloranilo, mostrando dichos espectros una nueva banda a $\lambda_{\text{max}}(\text{abs})$: 357 nm la que aumentaba su intensidad con el aumento de la concentración de *p*-cloranilo. Estos resultados son coincidentes con los descritos en la literatura (73) para los sistemas constituidos por carbazol y N-metil carbazol con el *p*-cloranilo en solución etanólica. Debido a la formación del complejo de transferencia de carga entre el carbazol y el *p*-cloranilo, no se realizaron los estudios fotoquímicos para este sistema en presencia de LiCl ya que como el *p*-cloranilo compleja al carbazol en su estado electrónico fundamental se dejan de cumplir las condiciones experimentales para lograr la transferencia electrónica fotoinducida excitando selectivamente al carbazol.

Teniendo en cuenta los valores calculados de $\Delta G^0(\text{TE})$ y los resultados espectroscópicos obtenidos para el *p*-CICNB y a-TFT, se realizó el estudio fotoquímico preparativo para dichos sistemas. Para ello se irradiaron paralelamente dos soluciones etanólicas de **3** con el agregado de LiCl, en presencia de *p*-CICNB y a-TFT respectivamente, (metodología descrita en la parte experimental E-14). Completado el período de irradiación (20 horas) y luego del análisis cromatográfico

(ccd y CG) de la mezcla de reacción, se comprobó que se recuperaba tanto la materia prima como los aceptores de electrones inalterados. En cada uno de los sistemas estudiados, el carbazol era la única especie capaz de absorber luz a la longitud de onda de excitación ($\lambda_{exc} > 320$ nm) empleada.

A partir de los resultados obtenidos se concluye que si bien los cálculos de factibilidad termodinámica de la reacción ($\Delta G^0(TE)$) indican que el mecanismo de transferencia de electrones fotoinducido es de tipo "outer-sphere" ($\Delta G^0(TE) < \Delta G(S.O.) = -9,22$ Kcal / mol) y además los valores experimentales de K_Q obtenidos para *p*-DCNB, *p*-ClCNB y *a*-TFT, se aproximan en todos los casos al valor de la constante difusional (K_{diff}) en medio etanólico, la ausencia de fotoproductos estables nos permite concluir que el proceso de quencheo no ocurriría a través de una transferencia de electrones irreversible siendo más probable un proceso del tipo transferencia reversible o simplemente formación, por compartimiento de electrones, de excípletes no emisivos que revierten luego de desactivarse por las otras vías alternativas al carbazol y al aceptor de electrones, ambos químicamente inalterados y en su estado electrónico fundamental.

Esta particularidad estructural del excíplete formado, podría explicarse teniendo en cuenta que los electrones disponibles del donador interactuarían con un orbital vacante del aceptor de naturaleza π^* . Este tipo de interacción electrón-orbital estabilizante para la formación del excíplete no tendría lugar cuando la interacción se produce entre el carbazol electrónicamente excitado y los aceptores carentes de orbitales π vacantes, como son los halometanos (74).

De ocurrir la transferencia neta de electrones con formación del catión radical ($HCA^{\bullet+}$) la ausencia de **14** y **15** en la mezcla final de reacción se explicaría porque el anión cloruro debería difundir en el seno de la solución para encontrarse con el catión radical del carbazol ($HCA^{\bullet+}$) formado durante el tiempo de vida de éste, el que se estima igual a 20 nseg, a diferencia de lo que ocurre en nuestras condiciones

experimentales (empleo del CCl_4 como aceptor de electrones) en los cuales el anión cloruro se genera en contacto con el catión radical del carbazol dentro de la caja del solvente, por lo que la adición nucleofílica de éste se vería altamente favorecida. Se suma a ello el carácter irreversible de la transferencia de electrones del HCA al CCl_4 dada la simultanea (concertada) ruptura de la unión C-Cl, irreversibilidad ésta que no se daría cuando se usan aceptores de electrones con orbitales π vacantes tal cual se mencionó en el párrafo anterior.

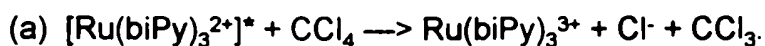
Más adelante, en este mismo capítulo se presentan más evidencias experimentales y de la literatura que estarían de acuerdo con la propuesta de que la especie HCA^+ como tal reaccionaría con el ión cloruro.

Experiencias adicionales del tipo fluorescencia resulta en el tiempo y flash fotólisis permitirían una mejor comprensión tanto del mecanismo de quenching como de la falta de reactividad fotoquímica del carbazol en estas condiciones experimentales.

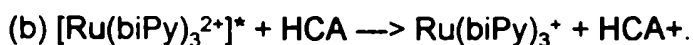
Con la finalidad de mostrar una vez más que la formación de los fotoproductos **14** y **15** ocurre en la caja del solvente a partir del catión - radical (HCA^+) y el anión cloruro, se decidió llevar a cabo un estudio fotosensibilizado empleando una solución etanólica de **3** en presencia de CCl_4 , empleándose como fotosensibilizador al cloruro de tris - (2,2'- bipyridil) rutenio (II) ($\text{Ru}(\text{biPy})_3\text{Cl}_2$).

El hecho de haberse seleccionado como fotosensibilizador al $\text{Ru}(\text{biPy})_3^{2+}$ se debe a que éste desde su estado electrónico excitado singulete ($\Delta E_{\text{exc}}(0,0) = 48,9$ Kcal / mol, $\lambda_{\text{exc}} > 400$ nm, $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 608$ nm, $\tau_0 = 850$ nseg (75)) puede actuar como agente reductor o bien como agente oxidante, dependiendo del sistema en el cual actúe siendo los potenciales electroquímicos de oxidación - reducción del $\text{Ru}(\text{biPy})_3^{2+}$ en su estado electrónico fundamental: $E_{\text{ox}} = + 1,29$ volt vs ECS y $E_{\text{red}} = - 1,35$ volt vs ECS (75), respectivamente. En una primera etapa se estudió desde un punto de

vista termodinámico si el $\text{Ru}(\text{biPy})_3^{2+}$ podría actuar como agente reductor frente a al CCl_4 (agente oxidante) o como un oxidante frente al carbazol (agente reductor). Para ello se calcularon los valores de $\Delta G^0(\text{TE})$ para ambos procesos (ecuación de Rehm-Weller [19]), obteniéndose los siguientes valores para los procesos que se indican a continuación:



$$E_{\text{red}}(\text{CCl}_4) = -0,78 \text{ volt vs ECS, } \Delta G^0(\text{TE}) = -1,17 \text{ Kcal / mol.}$$

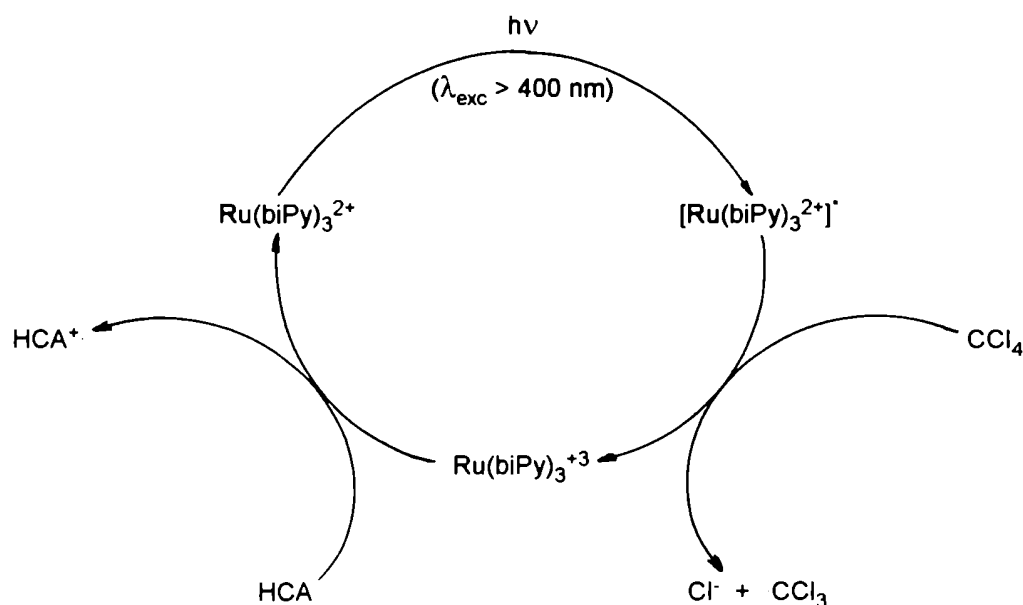


$$E_{\text{ox}}(\text{HCA}) = 1,16 \text{ volt vs ECS, } \Delta G^0(\text{TE}) = +8,98 \text{ Kcal / mol.}$$

A partir de estos cálculos se concluye que teóricamente el CCl_4 es la especie química capaz de oxidar al $\text{Ru}(\text{biPy})_3^{2+}$ ya que con un valor de $\Delta G^0(\text{TE}) < 0$ dicho proceso es termodinámicamente factible y exergónico mientras que el carbazol no sería un buen agente reductor como surge del valor calculado de $\Delta G^0(\text{TE})$ para el proceso (b), siendo dicho proceso endergónico. Los resultados obtenidos nos llevaron a realizar un estudio del posible quenching de la emisión fluorescente de una solución etanólica de $\text{Ru}(\text{biPy})_3^{2+}$ por el agregado de CCl_4 . Haciendo uso de la ecuación de Stern-Volmer se determinó el valor de la K_{sv} y haciendo uso de la ecuación [5] y teniendo en cuenta que el tiempo de vida media del estado excitado singulete del $(\text{Ru}(\text{biPy})_3^{2+})$ en EtOH es igual a 850 nseg (75), se obtuvo el valor de la K_Q asociado al proceso (a) siendo este valor igual a $3,98 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}$. Este resultado indica que el quenching de la emisión fluorescente de $\text{Ru}(\text{biPy})_3^{2+}$ por el CCl_4 es un proceso que ocurre a la velocidad de difusión de dichas especies en el medio etanólico ($K_{\text{diff}}(\text{EtOH}) = 5,84 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}$).

Teniendo en cuenta los resultados espectroscópicos, electroquímicos y de cálculo antes mencionados, se realizó el estudio fotoquímico preparativo irradiando

una solución etanólica de **3**, en atmósfera inerte (N_2), en presencia de CCl_4 y del fotosensibilizador $Ru(bipy)_3^{2+}$, con una lámpara de tungsteno (Philips, 300W, $\lambda_{exc} > 400$ nm) provocándose de esta manera la excitación selectiva del fotosensibilizador. Finalizado el periodo de irradiación (57 horas) y luego del análisis cromatográfico (ccd, CG y CG-EM) de la mezcla de reacción se observó que se formaba 0,5 % de **14** y 1,1 % de **15**, habiéndose consumido sólo 10 % de la materia prima **3**. En el Esquema II se representa el mecanismo de reacción propuesto que describiría los procesos antes mencionados (75), (76), (77), (78).



Esquema II

La ausencia de fotoproductos cuando se usaron fotosensibilizadores tales como *p*-DCNB, *a*-TFT, *p*-CLCNB y la formación de los mismos cuando se usa $Ru(bipy)_3^{2+}$ podría explicarse teniendo en cuenta que la forma reactiva del carbazol es el catión radical ($HCA^{\bullet+}$), el que reaccionaría con el anión cloruro (Cl^-) a través

de una adición nucleofílica, difundiendo éste desde el seno de la solución durante el tiempo de vida del catión radical (20 nseg).

De acuerdo a los resultados obtenidos se puede concluir que para que la formación de los fotoproductos **14** y **15** sea eficiente sería necesario que el catión del carbazol esté en íntimo contacto con el anión cloruro (caja del solvente), lo que evidentemente en el caso del sistema antes descrito no ocurriría, justificándose así el hecho que se necesite un período de irradiación muy largo (57 horas) para sólo obtener, por ejemplo, 1,1 % de 3 - cloro carbazol.

Con el objeto de lograr una mejor comprensión de la reacción de transferencia electrónica fotoinducida, se decidió irradiar a una solución etanólica de **3** en atmósfera abierta (aire) en presencia de CBrCl_3 , usándose a éste como aceptor de electrones en reemplazo del CCl_4 , empleando nuevamente la metodología descrita en la parte experimental **E-11**. Finalizado el período de irradiación se comprobó que la solución había alcanzado un pH ácido y el análisis cromatográfico (ccd, CG, CG-EM) de la mezcla mostró que se formaban varios fotoproductos los que resultaron ser 1-bromo carbazol **27** (4,5 %), 3-bromo carbazol **28** (14,2 %), 1-carboetoxi carbazol **20** (16,8 %), 3-carboetoxi carbazol **21** (13,5 %), 1-bromo-6-carboetoxi carbazol **35** (9,3 %), 3-bromo-6-carboetoxi carbazol **36** (16,8 %) y diferentes dicarboetoxi carbazoles (CG-EM) difíciles de separar por cromatografía preparativa (37% del total obtenido determinado por CG), observándose además la total conversión de la materia prima. Un resultado importante que surge de la experiencia antes descrita es que se obtienen bromo derivados del carbazol entre otros fotoproductos, no habiéndose detectado dentro de nuestras posibilidades instrumentales y analíticas ningún cloro derivado del carbazol. Este resultado se explicaría fácilmente si tenemos en cuenta los valores de las energías de unión (D) de las uniones C-Cl: 73 Kcal / mol (40) y C-Br: 55 Kcal / mol (40), y sabiendo

además que el Br es un mejor nucleóforo que el cloruro. Así luego de que ocurre la transferencia electrónica fotoinducida entre el carbazol en su estado electrónico excitado y el CBrCl_3 en su estado electrónico fundamental, formándose en la caja del solvente el catión-radical de **3** y el anión-radical del CBrCl_3 ocurriría a partir de éste último anión radical la ruptura heterolítica irreversible, que cliva en forma casi exclusiva la unión C-Br frente a la unión C-Cl, formándose así el anión bromuro (Br^-) y el radical $\cdot\text{CCl}_3$. De esta manera, el ión bromuro sería el responsable de la formación de los fotoproductos **27** y **28**, a través de la reacción de adición nucleofílica de dicho anión sobre el catión radical del carbazol formado en la caja del solvente (79), mientras que la especie química $\cdot\text{CCl}_3$ en su forma oxidada, debido a la presencia de O_2 en el medio de reacción, sería responsable de la formación de los fotoproductos que presentan un grupo carboetoxi en la estructura carbazólica cuyo mecanismo probable de formación se mencionó anteriormente.

Con el objeto de analizar la posibilidad de que la formación de los fotoproductos **14** y **15** tuviera un origen de tipo radical por reacción entre el carbazol en su estado electrónico fundamental y radicales $\text{Cl}\cdot$, se decidió estudiar dicho aspecto de la reacción. En una primera etapa se irradió una solución etanólica de **3** en presencia de Cl_2 (g) empleando la metodología descrita en la parte experimental E-15. Finalizado el período de irradiación y luego de realizar el análisis cromatográfico (ccd, CG) de la mezcla de reacción se observó que sólo se formaba un 2,0 % de 3-cloro carbazol, además de haberse recuperado casi la totalidad de la materia prima inalterada.

Paralelamente, se efectuó la irradiación de una solución etanólica de **3** en presencia de Cl_2 (g) pero agregando CCl_4 a dicho sistema y empleando la metodología antes descrita. Finalizado el período de irradiación y luego del análisis cromatográfico habitual de la mezcla de reacción se observó que se formaban varios

fotoproductos con los siguientes rendimientos químicos: **14** (2,6 %), **15** (18,7 %), **20** (4,7 %) y **21** (6,4 %), habiéndose convertido un 32,4 % de la materia prima **3**.

Los resultados obtenidos nos indicarían en principio que los radicales Cl generados fotoquímicamente a partir de la ruptura homolítica de la unión Cl-Cl (energía de unión: 57,9 Kcal / mol (80)) no serían responsables exclusivos de la formación de los fotoproductos **14** y **15**, dado que cuando se repitió la misma experiencia en presencia de CCl₄ ahora sí se obtuvieron nuevamente los fotoproductos esperados: **14**, **15** con alto rendimiento, volviéndose a un valor de la relación de los rendimientos químicos de **15** a **14** igual a 7,2.

Además, la probable transferencia de electrones del carbazol electrónicamente excitado a la molécula de Cl₂, transferencia que es factible desde el punto de vista termodinámico: $\Delta G^0(TE) = -81,1$ Kcal / mol, tendría muy baja eficiencia, dada la baja solubilidad del Cl₂ (g) en el medio de reacción (40).

En forma complementaria se realizó un estudio de la reacción térmica del carbazol haciendo uso de diferentes agentes clorantes, desarrollando inclusive algunos reactivos nuevos (ver parte experimental) así como también se compararon los resultados experimentales de las reacciones térmicas y fotoquímicas con aquéllos obtenidos por modelado molecular (PM3) (ver Capítulo VII).

Con el objeto de analizar cómo influye el cambio de la afinidad electrónica del aceptor en el curso de la reacción de transferencia electrónica fotoinducida estudiada y de esta manera poder comparar los resultados que se obtienen en las irradiaciones preparativas (aislamiento y caracterización de los fotoproductos) con los resultados obtenidos del estudio espectroscópico antes descripto (ver Capítulo I) se decidió irradiar soluciones etanólicas de **3** en atmósfera inerte empleándose a los siguientes aceptores de electrones: CH₂Cl₂, CHCl₃, CH₂Br₂, CHBr₃ y CBr₄. Dichas soluciones fueron irradiadas durante 30 horas según la metodología general

descrita en la parte experimental. Finalizada la irradiación se comprobó en todos los casos que las soluciones presentaban un pH ácido, a excepción de cuando se utilizó al CH_2Cl_2 como aceptor de electrones ya que en ese único caso el pH no varió respecto del pH inicial (el pH de la solución inicial era neutro). Luego del análisis cromatográfico habitual (ccd, CG, CG-EM) se identificaron los fotoproductos formados los que resultaron ser: (a) quencher: CHCl_3 : **14** y **15**; (b) quencher: CH_2Br_2 : 1-bromo carbazol **27** y 3-bromo carbazol **28**; (c) quencher: CHBr_3 : **27** y **28**; (d) quencher: CBr_4 : **27** y **28**, además de recuperarse en todos los casos materia prima **3** inalterada. Es interesante destacar que cuando se empleó al CH_2Cl_2 como aceptor de electrones no hubo cambio químico alguno, recuperándose totalmente la materia prima **3** inalterada.

Los valores de los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos formados y de la conversión de **3** se presentan en la Tabla 33.

Tabla 33. Irradiación de **3** en EtOH en presencia de diferentes aceptores de electrones polihalogenados. Rendimientos químicos de los productos obtenidos.

A ^(b)	Tiempo (horas)	Conversión de 3 (%) ^(c)	Fotoproductos (%) ^(a)			
			14	15	27	28
CHCl ₃	30	10,0	1,3	8,5	---	---
CCl ₄	26	37,8	4,3	30,2		
CH ₂ Br ₂	30	35,0			7,0	32,0
CHBr ₃	32	55,5			15,9	35,6
CBr ₄ ^(d)	30	40,0	---	---	1,0	37,7

(a) Calculados por CG a partir de la concentración inicial de **3**, (b) A: aceptor de electrones, [A]: 5,024 mol.dm⁻³, (c) Concentración inicial de **3**: 5,98x10⁻³ mol.dm⁻³, (d) Concentración inicial de CBr₄: 5,9x10⁻³ mol.dm⁻³.

De los resultados obtenidos se concluye que, como era de esperar, a medida que aumenta la capacidad oxidante de los aceptores de electrones empleados (aumento del potencial electroquímico de reducción de dichos aceptores de electrones) aumenta la conversión de la materia prima **3**, lo que indica que una vez formado el par de encuentro (excíplete) entre el carbazol en su estado electrónico excitado y el aceptor de electrones en su estado electrónico fundamental el proceso de transferencia electrónica fotoinducida irreversible resulta ser más eficiente. Estos resultados son consistentes y presentan muy buena correlación con aquéllos oportunamente presentados (ver Capítulo I) cuando se realizaron los estudios espectroscópicos para la determinación de los valores de las constantes de quenching (K_Q) así como con los valores de $\Delta G^\circ(\text{TE})$ asociados al proceso que se

está estudiando obtenidos por cálculo. Este conjunto de valores obtenidos se presentan en la Tabla -34.

Tabla -34. Correlación de los parámetros que caracterizan la fotorreactividad de **3** en EtOH con el E_{red} de los aceptores de electrones utilizados.

A ^(a)	E_{red} (volt vs ECS)	Conversión de 3 (%)	log (K_Q)	$\Delta G^0(TE)$ (Kcal / mol)	$\Delta^{(b)}$ (eV)
CH ₂ Cl ₂	-2,33	0,0	—	- 2,3	0,096
CHCl ₃	-1,67	10,0	8,91	- 17,5	0,765
CCl ₄	-0,78	37,8	10,31	- 38,1	1,646
CHBr ₃	-0,64	55,5	10,31	- 41,3	1,786
CBr ₄	-0,30	37,7	10,71	- 49,1	2,126

(a) Aceptores de electrones; (b) $\Delta = [\Delta E_{exc}(0,0) - 23,06 \cdot (E_{ox}(D) - E_{red}(A))] / 23,06$ (ecuación [29]).

Teniendo en cuenta el valor del "switch-over" ($\Delta G(S.O.) = - 9,22$ Kcal / mol) según el modelo propuesto por Kikuchi (49) es sabido que para valores de $\Delta G^0(TE)$ mayores que - 9,22 Kcal / mol (por ejemplo para el caso del CH₂Cl₂) si bien el proceso de transferencia electrónica es factible y exergónico, la etapa primaria de dicho proceso sería la formación del exciplete con muy poco carácter de transferencia de carga ($\Delta = 0,096$ eV (67)), reduciéndose por tal motivo la posibilidad de su desactivación por formación del par iónico-radical, lo que se traduce en una disminución de la eficacia del proceso de transferencia electrónica irreversible a tal punto que la fotorreactividad química en este caso (carbazol - CH₂Cl₂ - EtOH) es nula (ver Tabla -34). Cuando los valores de $\Delta G^0(TE)$ son menores que el valor de $\Delta G(S.O.)$ se formaría un exciplete con marcado carácter de complejo de transferencia de carga (tener en cuenta los valores de Δ que se muestran en la

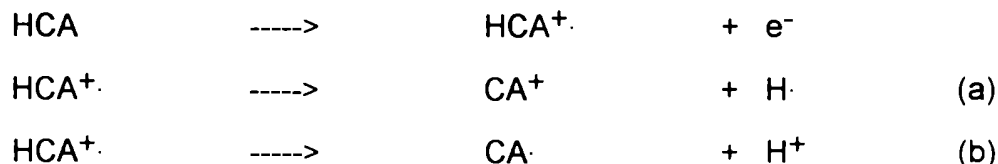
Tabla -34) en el cual ocurriría una rápida desactivación con eficiente formación de los iones-radicales ($D^+ \dots A^-$) pudiéndose considerar además la posibilidad de que el proceso de transferencia de electrones ocurriera por un mecanismo de tipo "outer-sphere".

Es importante también hacer notar que los fotoproductos mayoritarios formados son el 1-cloro carbazol y el 3-cloro carbazol cuando los aceptores de electrones utilizados son los policlorometanos ($CHCl_3$ y CCl_4) así como lo son el 1- bromo y el 3-bromo carbazol cuando el aceptor de electrones es el $CHBr_3$, el CBr_4 y el $CBrCl_3$ lo que nos indicaría que el mecanismo propuesto por nosotros (ver Esquema IV) al realizar el estudio espectroscópico para explicar los resultados obtenidos es consistente con los fotoproductos obtenidos cuando se realizaron las irradiaciones preparativas.

Cabe agregar finalmente, que el bajo rendimiento químico obtenido para el 3-bromo carbazol (ver Tabla -33) cuando se usó al CBr_4 como aceptor de electrones se debería al hecho que la concentración inicial del mismo ($5,98 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) es 1000 veces menor que la usada para los otros aceptores clorados o bromados ($5,024 \text{ mol.dm}^{-3}$) antes mencionados. El hecho de haber utilizado una concentración tan baja se debe a que de esta manera asegurábamos que el carbazol fuese la única especie química capaz de absorber luz a las longitudes de onda de excitación seleccionadas para realizar la irradiación preparativa, de lo contrario si la concentración inicial de CBr_4 hubiera sido mayor que $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$ dicha sustancia también habría absorbido luz simultáneamente con el carbazol produciéndose así su propia descomposición fotoquímica.

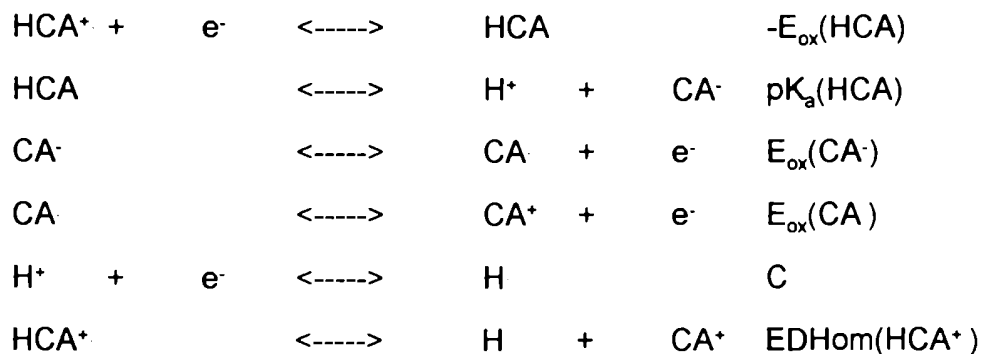
Durante el transcurso de la reacción que estamos estudiando entre el carbazol electrónicamente excitado y el CCl_4 , luego de ocurrida la transferencia electrónica irreversible se formarían en forma concertada (61), (62) en la caja del solvente el catión - radical del carbazol (HCA^+), el anión cloruro y la unidad $\cdot CCl_3$, según se

muestra en la etapa 11 del mecanismo propuesto (ver Esquema IV). Por lo tanto resulta de interés analizar las propiedades del catión - radical formado con el objeto de lograr una mejor comprensión del mecanismo de la reacción estudiada. En términos generales, se acepta que un catión-radical puede tanto perder un protón como un átomo de hidrógeno:



Esquema III

En solución se esperaría que la pérdida del protón (etapa (b)) se viera favorecida cuando el catión - radical en cuestión ($\text{HCA}^{+\cdot}$) presenta en su estructura una unión CA-H lo suficientemente ácida. El carácter ácido de este tipo de uniones puede determinarse (81) calculando el valor del $\text{pK}_a(\text{HCA}^{+\cdot})$ por medio del siguiente ciclo termoquímico (I):

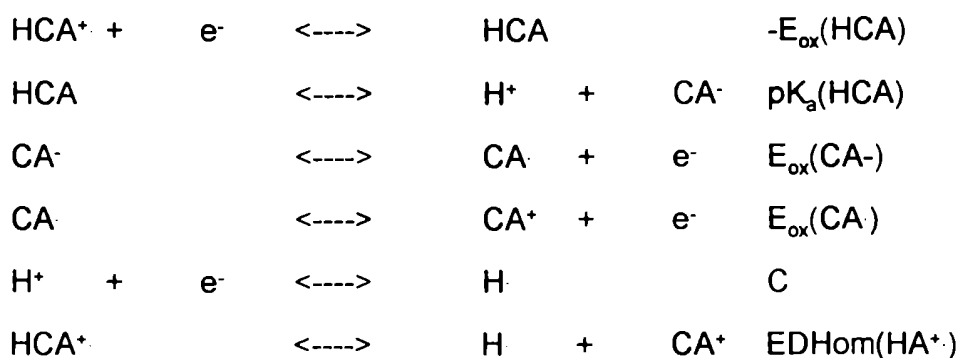


del que se obtiene finalmente la siguiente expresión:

$$\text{pK}_a(\text{HCA}^{+\cdot}) = \text{pK}_a(\text{HCA}) + 23,06 / 1,37 \cdot [E_{\text{ox}}(\text{CA}\cdot) - E_{\text{ox}}(\text{HCA})] \quad [30]$$

Como se observa en dicha ecuación es posible calcular la acidez (expresada como pK_a) del catión (HCA^+) si se conoce: 1) la acidez del compuesto HCA ($pK_a(HCA)$), 2) el potencial electroquímico de oxidación de la especie aniónica proveniente del compuesto HCA ($E_{ox}(CA^-)$) y 3) el potencial electroquímico de oxidación del compuesto HCA ($E_{ox}(HCA)$).

También se puede calcular el valor de la energía de disociación homolítica de la unión H-CA del catión - radical (HCA^+) ($EDHom(HCA^+)$) (etapa (a) del Esquema III) haciendo uso del siguiente ciclo termoquímico(II) (82):



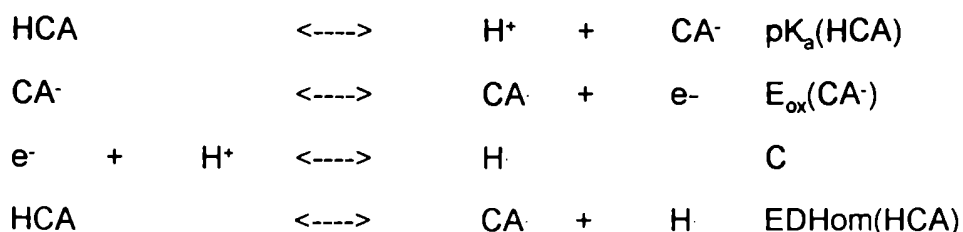
del que se obtiene la siguiente expresión:

$$EDHom(HCA^+) = 1,37 \cdot pK_a(HCA) + 23,06 \cdot E_{ox}(CA^-) + C + 23,06 [E_{ox}(CA) - E_{ox}(HCA)] \quad [31]$$

donde $E_{ox}(CA)$ es el potencial electroquímico de oxidación del radical CA y C es una constante cuyo valor (expresado en Kcal/mol) describe el proceso de reducción del protón (H^+) a átomo de hidrógeno en solución, y el significado del resto de los parámetros ya se indicó anteriormente.

Además, continuando con el uso de ésta metodología, la que ha sido desarrollada por Bordwell *et al.* (83), resulta también interesante determinar el valor de la energía de disociación homolítica de la unión H-CA ($EDHom(HCA)$) para la

sustancia HCA en solución ya que los valores de energía de disociación de uniones publicados se han determinado en fase gaseosa y resultan poco útiles para ser usados cuando se estudian reacciones que involucran una ruptura homolítica en fase condensada. Para ello, se plantea el siguiente ciclo termoquímico (III):



obteniéndose la siguiente expresión:

$$\text{EDHom(HCA)} = 1,37 \cdot \text{pK}_a(\text{HCA}) + 23,06 \cdot (\text{E}_{\text{ox}}(\text{CA}^-)) + C \quad [32]$$

donde el significado de cada uno de los parámetros presente en dicha expresión se indicaron previamente. Si observamos los tres primeros términos de la expresión [31] podemos concluir que son idénticos a aquéllos de la expresión [32], lo que significa que la expresión [31] puede ser reescrita de la siguiente manera:

$$\text{EDHom(HCA}^{\bullet+}) = \text{EDHom(HCA)} + 23,06 \cdot [\text{E}_{\text{ox}}(\text{CA}^-) - \text{E}_{\text{ox}}(\text{HCA})] \quad [33]$$

Teniendo en cuenta las propiedades termoquímicas que se interrelacionan mediante las expresiones [31], [32] y [33], se decidió determinar dichas propiedades para el catión - radical del carbazol, especie que se generaría durante la reacción fotoquímica de transferencia electrónica que se está estudiando. En una primera etapa se determinó la acidez del catión - radical del carbazol (HCA^{•+}) (expresado como pK_a(HCA^{•+})) haciendo uso de la ecuación [30] y conociendo los valores de:

$pK_a(\text{HCA}) = 24$ (84), $E_{\text{ox}}(\text{HCA}) = 1,16$ volt vs ECS (38) y $E_{\text{ox}}(\text{CA}^\cdot) = 0,03$ volt vs ECS (85), cuyo valor resulta igual a 5,0. Para comparar dicho valor con aquéllos calculados para los cationes-radicales de compuestos orgánicos homólogos que presentan en su estructura química un átomo de hidrógeno con un cierto carácter ácido unido a un átomo de nitrógeno (N-H) o a un átomo de carbono (C-H), se construyó la Tabla -35.

En dicha tabla se señalan los hidrógenos ácidos en cada uno de los cationes - radicales ((i)-(ix)). De los valores de $pK_a(\text{HA}^\cdot)$ presentados en dicha tabla se concluye que los cationes-radicales de los compuestos ((vii)-(viii)-(ix)) que presentan una unión C-H ácida se comportan como superácidos (81), (87), (88) (valores de $pK_a(\text{HA}^\cdot)$ negativos) motivo por el cual la ruptura heterolítica de dicha unión en el catión - radical, descrita por la etapa (b) (ver Esquema III) se ve altamente favorecida (89). Los cationes - radicales de los compuestos ((i) - (vi)) que presentan una unión N-H se comportan como ácidos débiles (86) en solución, incluido el carbazol, por lo que la pérdida de un átomo de hidrógeno (ver etapa (a), Esquema III) hacia un aceptor adecuado sería más favorable en este caso, pudiendo así ser dicha etapa altamente competitiva con la pérdida de un protón (etapa (b), Esquema III).

Con el objeto de calcular la energía necesaria para que ocurra la ruptura homolítica de la unión N-H en el catión - radical del carbazol (HCA^\cdot) (ver etapa (a) del Esquema III) haciendo uso de la ecuación [33] es necesario conocer los valores de la energía de disociación homolítica de la unión N-H del carbazol en su estado electrónico fundamental ($\text{EDHom}(\text{HCA})$) así como los potenciales electroquímicos de oxidación del carbazol ($E_{\text{ox}}(\text{HCA})$) y del radical carbazolilo ($E_{\text{ox}}(\text{CA}^\cdot)$).

Tabla -35. Valores de $pK_a(HA^+)$ a 298 K en fase condensada.

	Catión radical (HA^+)	$pK_a(HA^+)$
(i)		6,5(a)
(ii)		5,0(b)
(iii)		4,3(c)
(iv)		4,6(c)
(v)		3,9(c)
(vi)		3,4(c)
(vii)		-17,0(c)
(viii)		-20,0(c)
(ix)		-32,0(c)

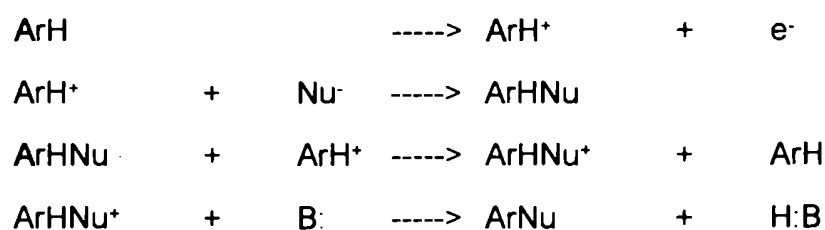
(a) Valor tomado de la referencia (77), (b) Valor calculado en este trabajo de Tesis, (c) Valores tomados de la referencia (82).

En una primera etapa se calculó el valor de la EDHom (HCA) empleando la ecuación [32] sabiendo que: el pK_a del carbazol en solución es + 5,0 (u.a.), el $E_{ox}(CA^{\cdot-})$ es igual a + 0,03 volt vs ECS (85) y el valor de C es igual a 73,3 Kcal / mol (81). El valor de la EDHom(HCA) resultó ser igual a 106,9 Kcal / mol.

Conociéndose ahora el valor de la EDHom(HCA) y estimando el valor de $E_{ox}(CA^{\cdot-})$, que no figuran en la literatura, como comprendido entre -0,80 y -1,50 volt vs ECS (82), se calcularon los valores máximos y mínimos de la EDHom(HCA $^{\cdot+}$) del catión radical del carbazol, empleándose la ecuación [33]. Dichos valores estimados resultaron ser iguales a 37,02 y 20,86 Kcal/mol, respectivamente. Comparando el valor obtenido para la EDHeter(HCA $^{\cdot+}$) (6,85 Kcal/mol) con los valores estimados de la EDHom(HCA $^{\cdot+}$) (20,86 a 37,02 Kcal/mol) se concluye que los procesos (a) y (b) (ver Esquema III) son endergónicos, prevaleciendo el proceso (a) sobre el proceso (b). Este resultado nos indicaría que la pérdida de un protón sería un proceso de desactivación del catión radical del carbazol poco favorable. Dicho proceso competiría con la reacción de adición nucleofílica del ión cloruro sobre el catión radical del carbazol, responsable de la formación de los fotoproductos clorados (**14** y **15**) y bromados (**27** y **28**) obtenidos cuando se lleva a cabo la reacción fotoquímica que se estudia en escala preparativa. Sin embargo, experiencias de Laser Flash Fotólisis y voltametría cíclica derivada serían necesarias para poder establecer si la adición nucleofílica del anión cloruro sobre el catión radical del carbazol ocurre antes que o simultáneamente con la pérdida del protón de dicho catión radical.

Existen en la literatura (79), (90), (91), (92), (93) varios ejemplos descriptos sobre evidencias de la reactividad de cationes radicales aromáticos y alquénicos frente a nucleófilos tales como aniones halogenuros, cianuro, acetato, benzoatos, aminas y solventes nucleofílicos, siendo dicha reactividad similar a las de los carbocationes (92), (93).

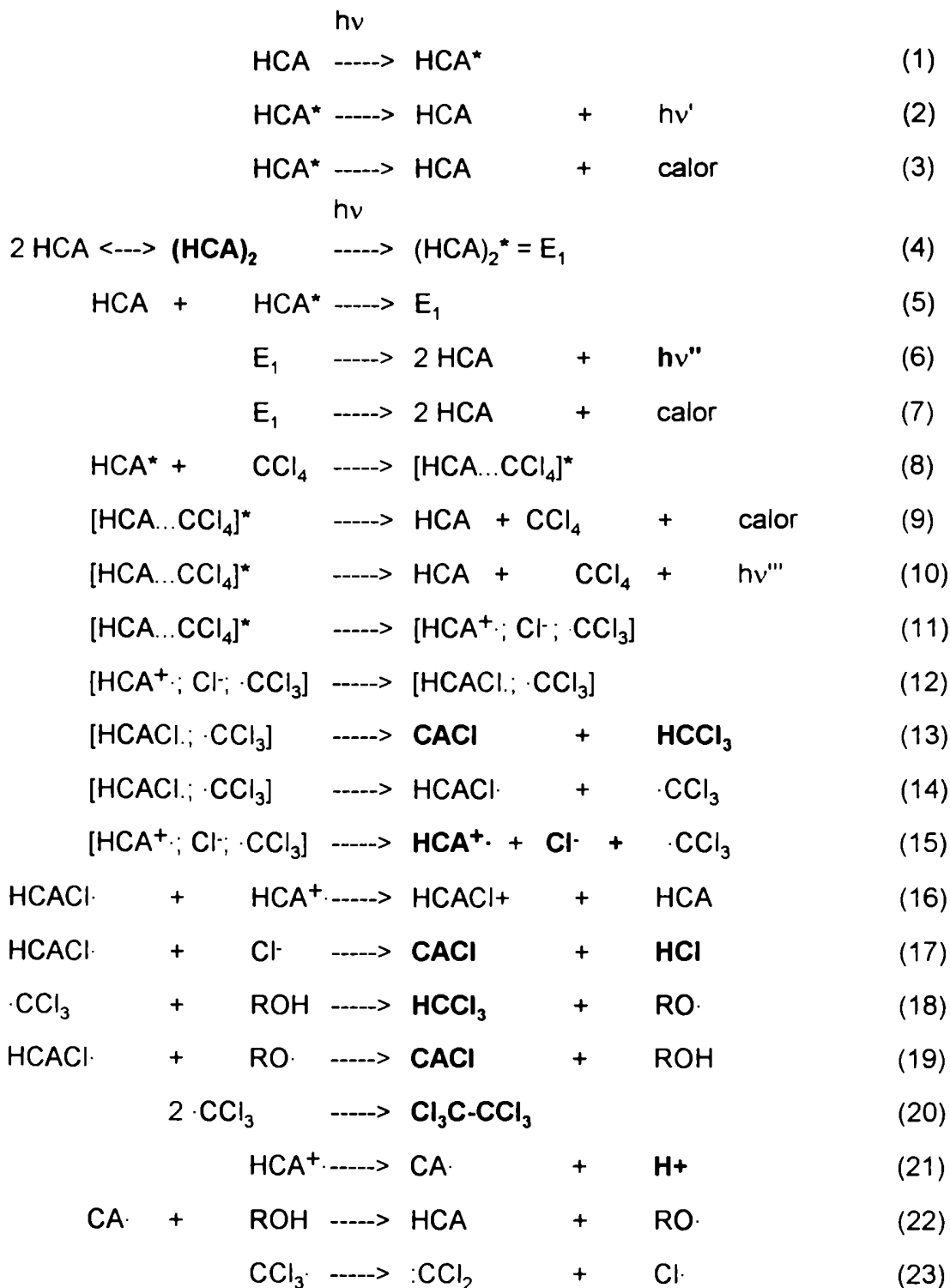
Además, Parker *et al.* (94) estudiando la reactividad del catión radical del 9-fenil antraceno frente a la piridina y piridinas sustituidas, mostraron que la constante de velocidad de adición nucleofílica (K_{NU}), expresada como $\log(K_{\text{NU}})$, vs el $\text{p}K_{\text{a}}(\text{NU})$ se correlacionaban linealmente presentando un notable cambio de pendiente cuando los valores de la K_{NU} alcanzan valores del orden difusional. También, determinaron que la energía de activación de la reacción de adición nucleofílica es prácticamente nula, mostrando que sus resultados experimentales no se ajustan con aquéllos que predice la teoría desarrollada por Pross *et al.* (95). Recientemente, Eberson *et al.* (79) estudiaron la reactividad del catión radical de la fenotiazina, heterociclo de estructura homóloga al carbazol, frente a nucleófilos tales como aniones cloruros y bromuros, empleando la técnica de voltametría cíclica derivada. Cuando los autores llevaron a cabo la reacción electroquímica de la fenotiazina en presencia de cloruros o bromuros en escala preparativa, aislaron y caracterizaron como productos principales a la 3-cloro fenotiazina y a la 3-bromo fenotiazina, respectivamente. El mecanismo por ellos propuesto es:

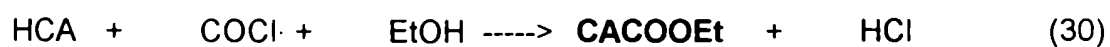
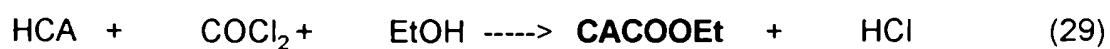
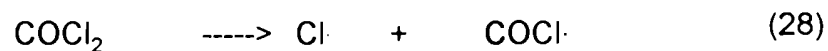
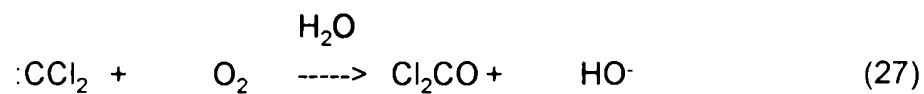
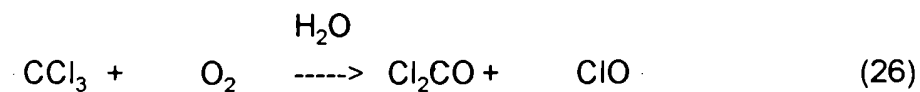


Los resultados obtenidos por estos autores avalarían nuestra propuesta de que la reacción se produciría probablemente entre el HCA^+ y el anión cloruro antes de la pérdida de un H^+ (o un H) por parte del HCA^+ .

En vista de los resultados obtenidos al estudiar los aspectos fotofísicos (ver Capítulo I y II) y fotoquímicos de la reacción de transferencia electrónica fotoinducida desde el carbazol electrónicamente excitado a los halometanos (este

capítulo), consideramos que tomando como ejemplo al CCl_4 , se puede representar dicha fotorreacción mediante el siguiente esquema general:





Esquema IV

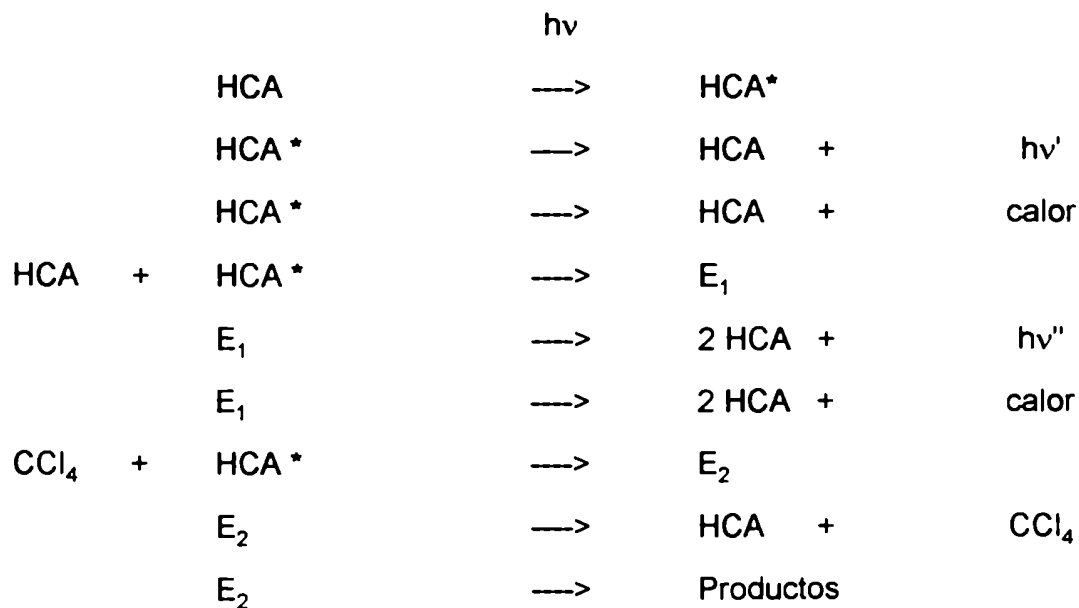
variando la importancia relativa de las diferentes etapas según cuales fueran las condiciones experimentales en las que se realiza la reacción.



CAPITULO IV
ASPECTOS CINETICOS DE LA REACCION DE
TRANSFERENCIA ELECTRONICA FOTOINDUCIDA



Con el objeto de completar el estudio de la reacción fotoquímica de transferencia electrónica entre el carbazol electrónicamente excitado y el CCl_4 en su estado electrónico fundamental, se determinaron experimentalmente los parámetros cinéticos que caracterizan a dicha reacción. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos al realizar el estudio de los aspectos fotofísicos (Stern-Volmer, Marcus, Rehm-Weller, ver Capítulos I y II) y fotoquímicos de la misma (ver Capítulo IV), consideramos que se la puede representar mediante el siguiente esquema simplificado de reacción:



Esquema V

donde HCA* representa al carbazol en su estado electrónico excitado, E_1 representa al excímero y E_2 representa al exciplete. La elección de este esquema de reacción

presupone que el estado electrónico fotorreactivo es el singulete del carbazol no considerándose al excímero como fotorreactivo, ya que nuestras evidencias experimentales indican que éste último no contribuye significativamente a la transformación química observada y que por el contrario cuando éste se forma disminuye la conversión química del carbazol (ver Capítulo III).

En una primera etapa se estudió la variación de la conversión de **3** y los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos en función del tiempo. Para ello se preparó una solución etanólica de **3** (atmósfera inerte; [**3**]: $5,98 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) en presencia de CCl_4 ($5,024 \text{ mol.dm}^{-3}$). Dicha solución fue irradiada empleando la metodología descrita en la parte experimental E-1 tomándose alícuotas de la misma a distintos tiempos (1, 2, 4, 8, 16, 20, 22 y 27 horas). Dichas alícuotas fueron analizadas por cromatografía gaseosa (CG) con el objeto de determinar simultáneamente el porcentaje de conversión de la materia prima **3** así como los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos, confirmándose en cada caso la naturaleza química de los mismos mediante el uso de los testigos adecuados (CG y CG-EM). La representación gráfica de los datos obtenidos se muestran en la Figura -41.

Como puede observarse en la Figura -41, la formación de los fotoproductos **14** y **15** ocurriría por vías paralelas, resultando ambos fotoproductos estables en las condiciones de irradiación. Además, no se formarían intermediarios de reacción estables detectables con los métodos analíticos empleados.

Con la finalidad de determinar el valor de la constante de velocidad de la reacción estudiada (K_{obs}), se procedió a buscar la expresión matemática que permitiera, con los datos experimentales obtenidos (porcentaje de desaparición de la materia prima **3**, representado por la curva (●) en la Figura -41) graficar una recta. La recta fue obtenida empleando el método de integración y la expresión matemática que la describe es:

$$\ln(C_0/C) = K_{\text{obs}} \cdot t \quad [34]$$

donde C_0 es la concentración inicial de **3**, C es la concentración de **3** a tiempo t y t es la variable tiempo.

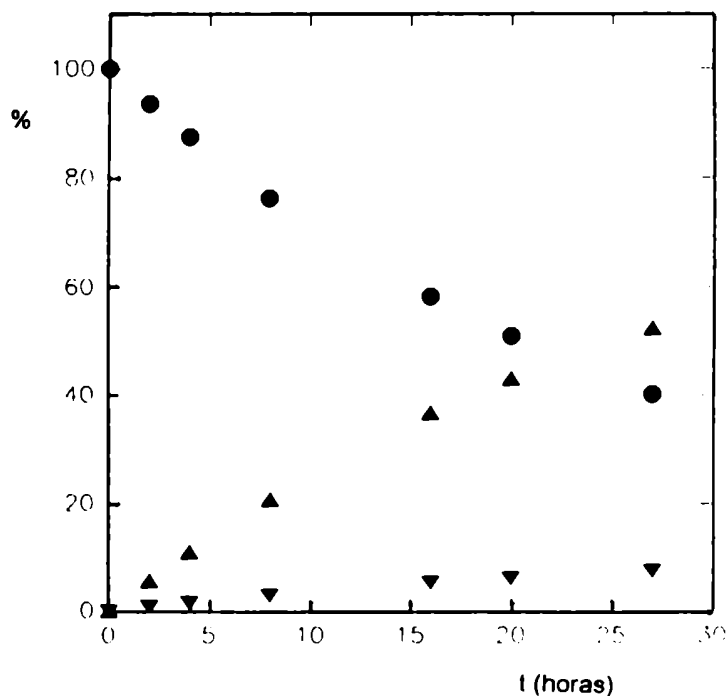


Figura -41. Irradiación de **3** en EtOH en presencia de CCl_4 . Dependencia de la conversión de **3** (●) y del porcentaje de formación de los fotoproductos **14** (▼) y **15** (▲) con la variable tiempo. (Porcentajes calculados por CG a partir de la concentración inicial de **3**; $\lambda_{\text{exc}} > 320 \text{ nm}$; atmósfera inerte; temperatura: 298 K).

En la Figura -42 se presenta la recta que resulta de graficar el $\ln(C_0/C)$ vs t .

Como se observa en dicha figura los valores experimentales se ajustan muy bien a la recta descrita por la expresión [34]. Empleando el método de cuadrados mínimos se optimizó la recta y a partir del valor de la pendiente de la misma se

obtuvo el valor de la constante de velocidad de la reacción estudiada (K_{obs}), el que es igual a $9,44 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$.

Como surge de la Figura -42 la variación de la concentración del carbazol en función del tiempo sería de primer orden.

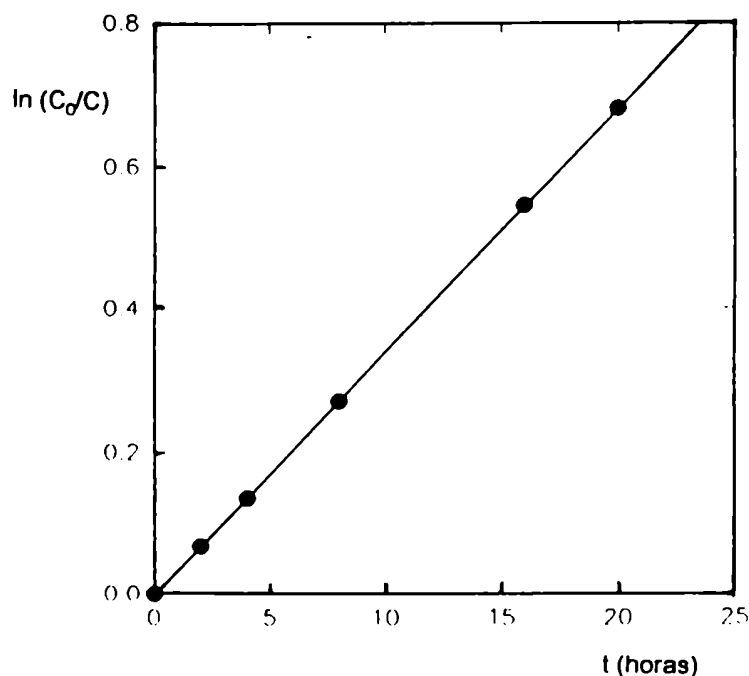


Figura -42. Irradiación de **3** en EtOH en presencia de CCl_4 ($5,024 \text{ mol.dm}^{-3}$). $\ln(C_0/C)$ vs t .

Sabiendo que la reacción de transferencia electrónica fotoinducida es un proceso bimolecular (41), (72), resulta interesante analizar cómo depende la K_{obs} de la concentración inicial de CCl_4 , manteniéndose constante la concentración inicial de **3**. Para ello se prepararon paralelamente una serie de soluciones etanólicas de **3** bajo atmósfera inerte siendo la concentración inicial de **3** en todos los casos igual a

$5,98 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$, variándose la concentración inicial de CCl_4 en dichas soluciones en el rango comprendido entre 0,01 y $3,0 \text{ mol.dm}^{-3}$.

Dichas soluciones fueron irradiadas empleando la metodología antes descrita determinándose cuantitativamente (CG) para cada una de ellas el porcentaje de desaparición de la materia prima 3 así como el rendimiento químico de formación de los fotoproductos en función del tiempo. De esta manera, al graficarse para cada experiencias dichos porcentajes vs la variable tiempo se obtuvieron representaciones gráficas similares a la que se muestra en la Figura -41. A modo de ejemplo se muestra en la Figura -43 dichas representaciones gráficas obtenidas cuando la concentración de CCl_4 fue $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$ y $3,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ indicándonos nuevamente que la desaparición del carbazol en función del tiempo seguiría una cinética de primer orden. Asimismo, haciendo uso de la expresión [34] y siguiendo el procedimiento antes descrito se obtuvieron las rectas para cada sistema las que se presentan en la Figura -44.

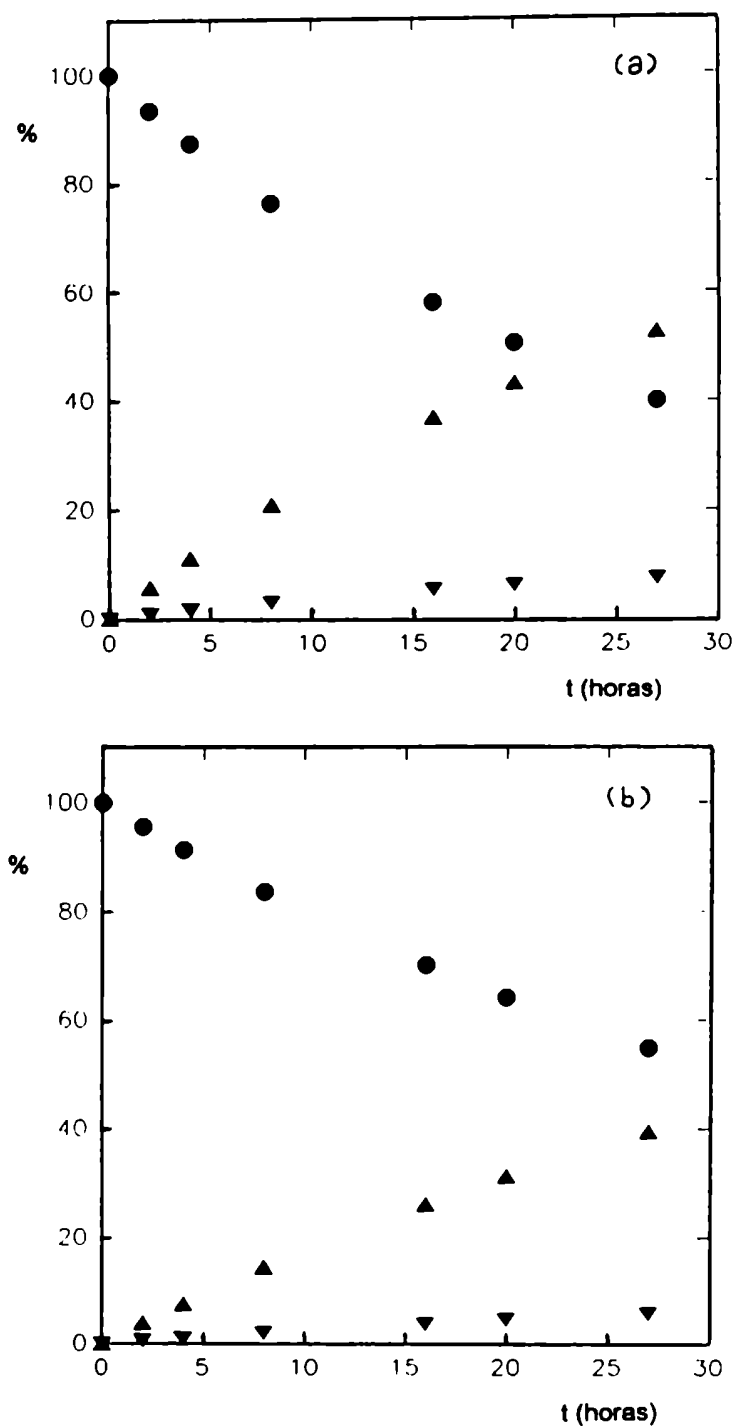


Figura -43. Irradiación de **3** en EtOH en presencia de CCl_4 : (a) $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$ y (b) $3,0 \text{ mol.dm}^{-3}$. Dependencia de la conversión de **3** (●) y del porcentaje de formación de los fotoproductos **14** (▼) y **15** (▲) con la variable tiempo.

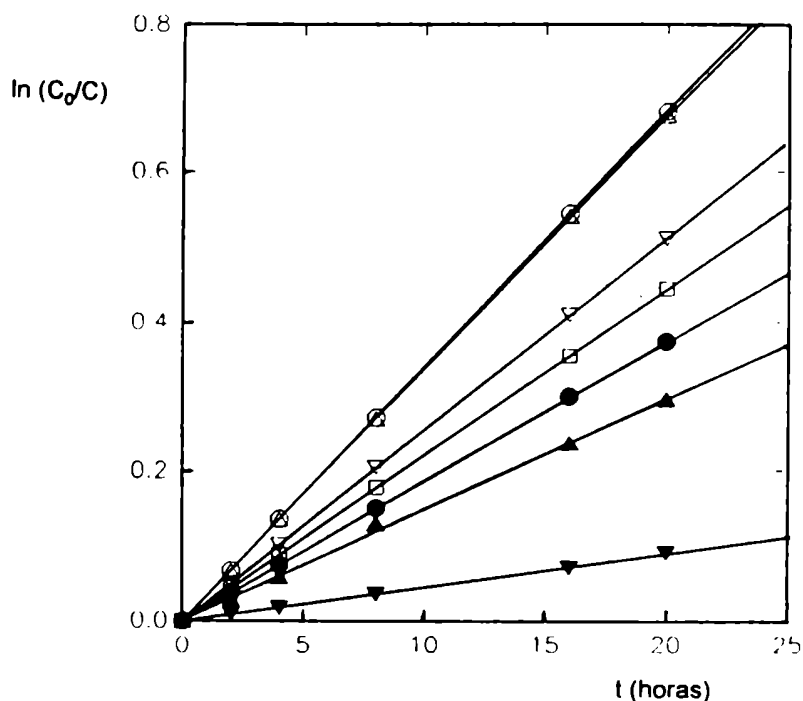


Figura -44. $\ln(C_0/C)$ vs t para irradiaciones de **3** en EtOH en presencia de CCl_4 : (∇) $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$; (\blacktriangle) $0,05 \text{ mol.dm}^{-3}$; (\bullet) $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$; (\square) $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$; (∇) $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$; (Δ) $3,0 \text{ mol.dm}^{-3}$; (\circ) $5,0 \text{ mol.dm}^{-3}$. ($[3]$: $5,98 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$; $\lambda_{\text{exc}} > 320 \text{ nm}$; temperatura: 298 K).

Luego de la optimización de las mismas por el método de cuadrados mínimos se obtuvieron a partir de las respectivas pendientes los valores de las constantes de velocidad de la reacción estudiada (K_{obs}) los que se presentan en la Tabla -36.

Tabla -36. Valores de K_{obs} obtenidos para soluciones etanólicas de **3** irradiadas en atmósfera inerte y en presencia de CCl_4 ^(a).

$[CCl_4]$ (mol.dm ⁻³)	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0	3,0	5,0
$K_{obs} \times 10^{-6}$ (seg ⁻¹)	1,26	4,10	5,20	6,16	7,12	9,40	10,50

(a) Concentración inicial de **3**: $5,98 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³.

Como se observa en dicha tabla el valor de la constante de velocidad de la reacción estudiada (K_{obs}) aumenta al aumentar la concentración inicial de CCl_4 lo que estaría de acuerdo con el hecho de que la reacción de transferencia electrónica fotoinducida es un proceso bimolecular, siendo las K_{obs} obtenidas, constantes de velocidad de reacción que se ajustan a una cinética de pseudo -primer orden.

La dependencia que existe entre la K_{obs} y la concentración inicial de CCl_4 se muestra en la Figura -45.

Como se observa en dicha figura, la K_{obs} aumenta linealmente con el aumento de la concentración de CCl_4 hasta alcanzar éste una concentración del orden de 0,50 mol.dm⁻³. Para concentraciones de CCl_4 mayores la dependencia lineal deja de verificarse y la curva se acerca asintóticamente al valor máximo alcanzable igual a $1,15 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³, tornándose la K_{obs} independiente de la concentración inicial de CCl_4 presente en el sistema estudiado. Este resultado obtenido nos indica que la reacción de transferencia electrónica fotoinducida estudiada ocurrirá siempre a la misma velocidad de reacción (k_{obs} constante) cuando la concentración inicial de CCl_4 sea mayor que 5,0 mol.dm⁻³.

Este resultado puede interpretarse mediante un modelo molecular donde cada molécula de carbazol cuenta dentro de su esfera de quenching en promedio, con

una o más moléculas de CCl_4 , cuando éste supera la concentración límite de $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$.

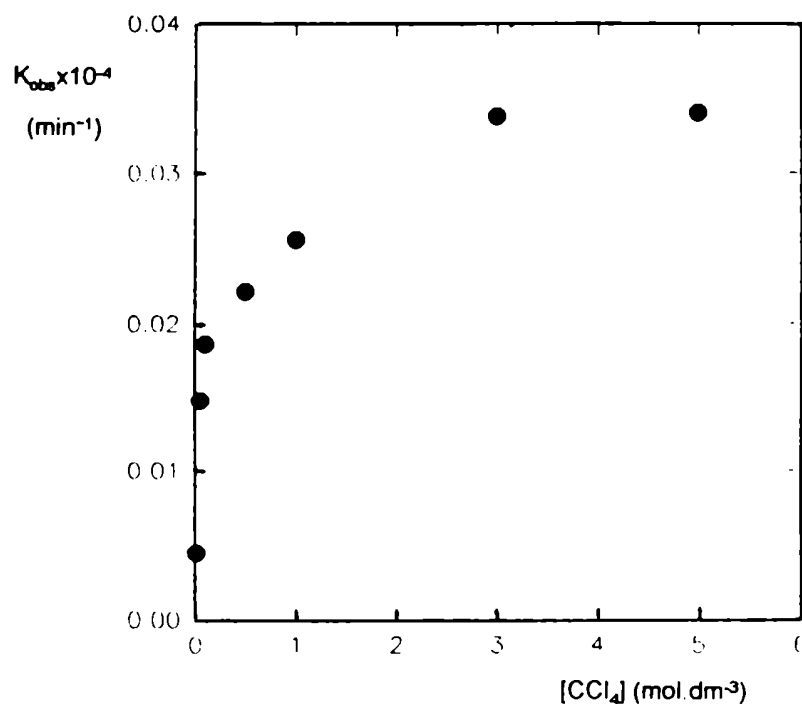
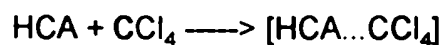


Figura -45. Irradiación de soluciones etanólicas de **3** en atmósfera inerte (Ar). Dependencia de la K_{obs} con la concentración inicial de CCl_4 . (Concentración de **3**: $5,98 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$)

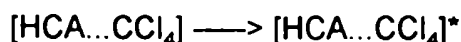
El valor límite de velocidad de la reacción se alcanzaría cuando la relación molecular es tal que se estaría trabajando en condiciones de un real quenching estático si bien no se detectan experimentalmente nuevas bandas en el espectro de absorción UV-visible correspondientes a la presencia de un CTC en el medio de reacción. En estas condiciones la emisión fluorescente del carbazol resulta

quencheada (Capítulo I) tal cual fue verificado experimentalmente, por lo que se debería agregar al esquema general del mecanismo de reacción (ver Esquema V) las siguientes etapas:



CTC

$h\nu$



E_2

Asimismo, se determinaron los rendimientos cuánticos de conversión del carbazol (ϕ_3) para cada una de las irradiaciones antes mencionadas empleando la metodología descrita en la parte experimental E-10 (actinómetro: ferrioxalato de potasio; I_0 : a $7,39 \times 10^{-7}$ einstein / minutos). Los valores obtenidos de ϕ_3 se presentan en la Tabla -37.

Tabla -37. Valores de ϕ_3 obtenidos para soluciones etanólicas de **3** irradiadas en atmósfera inerte y en presencia de CCl_4 ^(a).

$[\text{CCl}_4]$ (mol.dm ⁻³)	0,01	0,05	0,10	0,50	1,0	3,0	5,0
ϕ_3	0,005	0,018	0,022	0,026	0,031	0,040	0,045

^(a) Concentración inicial de **3**: $5,98 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³.

Como se observa en dicha tabla el valor de ϕ_3 aumenta con el aumento de la concentración inicial de CCl_4 siendo la concentración inicial de **3** constante e igual a $5,98 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³. Este comportamiento resulta similar al observado al estudiar la

dependencia entre la K_{obs} y la concentración inicial de CCl_4 (ver Tabla -36). La dependencia que existe entre el ϕ_3 y la concentración inicial de CCl_4 se muestra en la Figura -46.

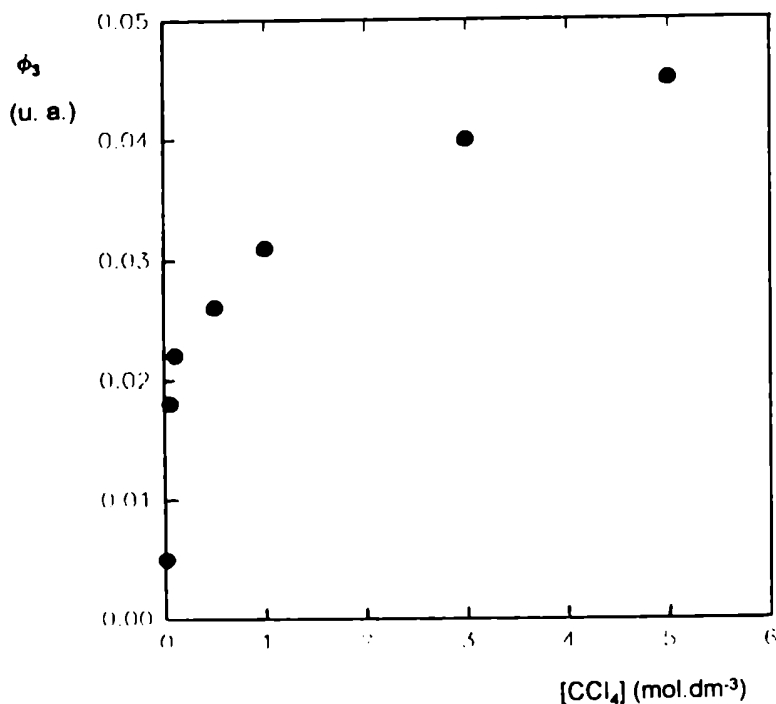


Figura -46. ϕ_3 vs $[\text{CCl}_4]$, (concentración inicial de **3**: $5,98 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

Como se observa en dicha figura, el ϕ_3 aumenta al aumentar la concentración inicial de CCl_4 hasta que la curva se toma asintótica a un valor máximo alcanzable de ϕ_3 ($\phi_3^{\text{lim}} = 0,0459 \text{ u.a.}$). A partir de una concentración de CCl_4 mayor o igual a $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ la desaparición de **3** ocurre a una velocidad constante e independiente de la concentración inicial de CCl_4 presente en el sistema estudiado, siendo éste resultado similar y consistente con el comportamiento observado al analizar la

dependencia que existe entre la K_{obs} y la concentración inicial de CCl_4 (ver Figura -45).

Paralelamente se determinaron los valores de las eficiencias cuánticas de formación de los fotoproductos formados ($\phi_p = \sum \phi_{pi}$) en las mismas experiencias, empleando la metodología descrita para la determinación de ϕ_3 (ver parte experimental D-16). Los valores obtenidos de ϕ_p se presentan en la Tabla -38.

Tabla -38. ϕ_p obtenidos al irradiar soluciones etanólicas de **3** en presencia de CCl_4 .

$[\text{CCl}_4]$ (mol.dm ⁻³)	0,01	0,05	0,10	0,50	1,0	3,0	5,0
$\phi_p \times 10^{-4}$	1,2	3,2	6,6	20,0	40,0	60,0	65,0

(a) Concentración inicial de **3**: $5,98 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³.

Como se observa en dicha tabla, el ϕ_p aumenta al aumentar la concentración inicial de CCl_4 lo que está de acuerdo con el hecho de que la reacción de transferencia electrónica fotoinducida que se estudia es un proceso bimolecular, y con que el producto cuyo ϕ_p se evalúa, sea un fotoproducto primario cuya reacción ocurriría dentro de la caja del solvente. La dependencia que existe entre el ϕ_p y la concentración inicial de CCl_4 se muestra en la Figura -47.

Nuevamente, se observa en dicha figura que el ϕ_p aumenta al aumentar la concentración inicial de CCl_4 , cuando ésta varía entre 0 y 0,5 mol.dm⁻³. Para concentraciones de CCl_4 mayores que 0,5 mol.dm⁻³, la dependencia se torna asintótica a un valor máximo alcanzable ($\phi_p^{\text{lim}} = 0,0067$), indicando esto que la formación de fotoproductos se torna independiente de la concentración inicial de CCl_4 , siendo consistente este resultado obtenido con aquéllos obtenidos al analizar la dependencia entre K_{obs} y ϕ_3 con la concentración inicial de CCl_4 , y con el modelo

propuesto de interacción del par donador-aceptor dentro de la esfera de quenching del donador así como con el mecanismo de formación propuesto para los fotoproductos **14** y **15** dentro de la caja del solvente.

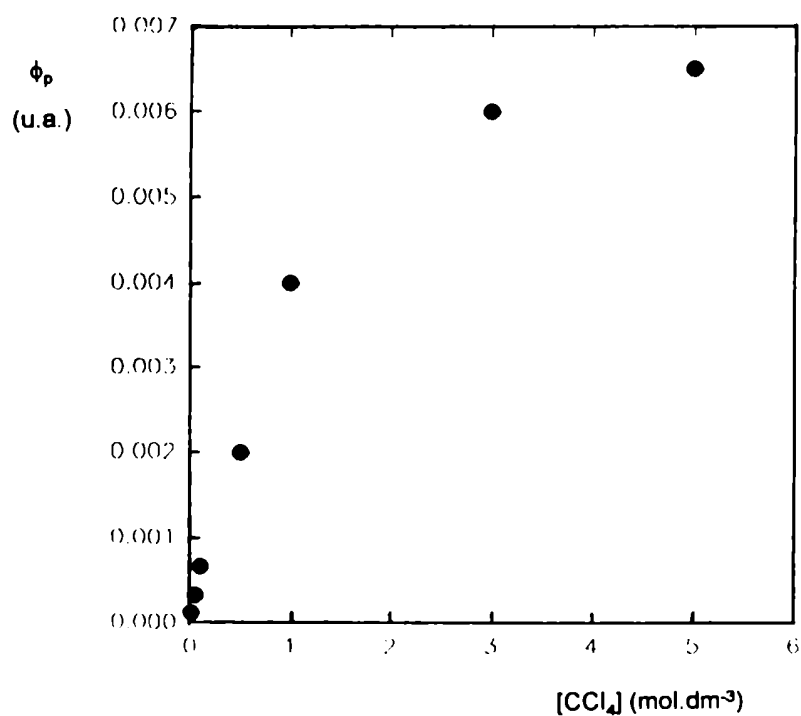


Figura -47. ϕ_p obtenidos al irradiar soluciones etanólicas de **3** en presencia de CCl_4 . (Concentración inicial de **3**: $5,98 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$).

Paralelamente, se analizó para la reacción de transferencia electrónica fotoinducida estudiada la dependencia de la K_{obs} con la variación de la concentración inicial de **3**, manteniéndose fija la concentración inicial de CCl_4 . Para ello se prepararon una serie de soluciones etanólicas de **3** bajo atmósfera inerte variándose la concentración inicial de **3** en dichas soluciones en el rango comprendido entre $5,98 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ y $5,98 \times 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$, siendo la concentración inicial de CCl_4 en todos los casos igual a $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$. Dichas soluciones fueron irradiadas empleándose la metodología general antes descrita, obteniéndose en cada caso el valor de las constantes de velocidad de la reacción (K_{obs}), los que se presentan en la Tabla -39.

Tabla -39. Valores de K_{obs} obtenidos para soluciones etanólicas de **3** irradiadas en atmósfera inerte y en presencia de CCl_4 ^(a).

$[3] \times 10^{-3}$ (mol.dm ⁻³)	5,98	8,20	12,00	58,90
$K_{obs} \times 10^{-6}$ (seg ⁻¹)	6,16	5,70	4,76	1,20

(a) Concentración inicial de CCl_4 : $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$.

Como se observa en dicha tabla el valor de la constante de la reacción estudiada (k_{obs}) disminuye al aumentar la concentración inicial de **3**. Este comportamiento se debería al hecho de que al aumentar la concentración de **3** se favorece la formación del CTC (agregado) y/o excímero (ver etapas 4 y 5 del mecanismo de reacción propuesto, Capítulo III) especies éstas que fueron caracterizadas por espectroscopía de emisión y excitación fluorescente ($\lambda_{exc} = 379 \text{ nm}$, $\lambda_{max}(em) = 401 \text{ nm}$, solvente EtOH, ver Capítulo I). Este proceso de

desactivación del estado electrónico excitado vía un excímero ocurriría paralelamente a la desactivación por el proceso de transferencia electrónica de la unidad monomérica (ver etapa 8 del mecanismo de reacción propuesto, Capítulo III) disminuyendo así la conversión de la materia prima. Resulta interesante destacar que los resultados obtenidos en este estudio cinético son consistentes con aquéllos resultados obtenidos al realizar el estudio espectroscópico y que en ambos casos se ha utilizado el mismo rango dinámico de concentración del carbazol. Dichos resultados se muestran en la Tabla -40.

Tabla -40. Datos cinéticos y espectroscópicos obtenidos para las irradiaciones de soluciones etanólicas de **3** en presencia de CCl_4 .

Conc. de 3 (mol.dm ⁻³)	$I_{\text{rel}}(\text{M})$ ^(a) (u.a.)	$I_{\text{rel}}(\text{E})$ ^(a) (u.a.)	$I_{\text{rel}}(\text{E}) / I_{\text{rel}}(\text{M})$	$K_{\text{obs}} \times 10^{-6}$ ^(b) (seg ⁻¹)
$2,99 \times 10^{-3}$	35,5	20,0	0,6	—
$5,98 \times 10^{-3}$	14,0	21,0	1,5	6,16
$8,00 \times 10^{-3}$	10,0	22,5	2,3	5,70
$1,20 \times 10^{-2}$	7,6	24,0	3,2	4,76
$2,99 \times 10^{-2}$	2,0	31,0	15,5	4,01
$5,98 \times 10^{-2}$	—	51,3	—	1,20

(a) Valores de las intensidades relativas obtenidos por espectroscopia electrónica de emisión fluorescente a partir de soluciones etanólicas de **3**, donde M representa a **3** y E representa al excímero.

(b) Valores obtenidos del estudio cinético de las soluciones etanólicas de **3** en presencia de CCl_4 (0,5 mol.dm⁻³).

Como se observa en dicha tabla, al aumentar la concentración inicial de **3** se produce una notable disminución de la intensidad relativa de la emisión fluorescente

de **3** ($I_{\text{rel}}(\text{M})$, $\lambda_{\text{exc}} = 310 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 360 \text{ nm}$) así como un aumento simultáneo de la intensidad relativa de emisión fluorescente del excímero (E) ($I_{\text{rel}}(\text{E})$, $\lambda_{\text{exc}} = 310 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 401 \text{ nm}$). Además, se calcularon los valores del cociente de las intensidades relativas de emisión fluorescente de **3** y del excímero ($I_{\text{rel}}(\text{M}) / I_{\text{rel}}(\text{E})$) los que se muestran en la Tabla -40 con el objeto de determinar el valor de la constante de formación de dicho excímero (K_E) (96). Para ello se graficaron los valores de $I_{\text{rel}}(\text{E}) / I_{\text{rel}}(\text{M})$ vs la concentración inicial de **3**, cuya dependencia se muestra en la Figura -48.

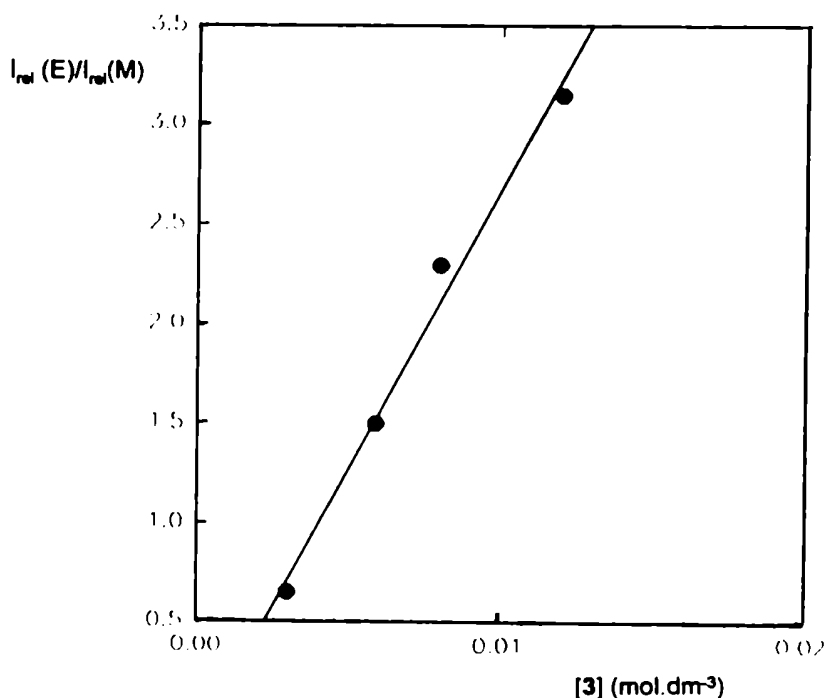


Figura -48. $I_{\text{rel}}(\text{E}) / I_{\text{rel}}(\text{M})$ vs la concentración inicial de **3**.

Por aplicación del método de cuadrados mínimos se optimizó la recta y se obtuvo el mejor valor de la pendiente de dicha recta. Dicho valor es igual a 292

mol⁻¹.dm³. El valor de K_E obtenido permite una adicional caracterización del excímero formado, conjuntamente con los otros parámetros espectroscópicos analizados oportunamente (Capítulo I). En consecuencia, si tenemos en cuenta que la K_{obs} disminuye con el aumento de la concentración inicial de **3** y paralelamente se forma el excímero en el mismo rango dinámico de concentraciones de **3** (ver Tabla -40) se concluye que esta competencia produce una notable disminución de la constante de velocidad global de la reacción estudiada (K_{obs}) ya que el excímero formado no sería fotoquímicamente reactivo así como tampoco sería responsable de la formación de los fotoproductos obtenidos durante la irradiación, siendo los procesos de desactivación preferenciales de dicho excímero la emisión fluorescente así como la emisión no radiativa (liberación de calor al medio). Teniendo en cuenta las propiedades electrónicas de **3** y del CCl₄ cabe agregar que además se debería tener en cuenta la posibilidad de que el excímero formado pudiera interactuar electrónicamente con el CCl₄ presente en la solución formándose, en consecuencia una nueva especie química denominada "triplex" ([HCA....HCA*....CCl₄]) (35), (36). Cuando se analizó el efecto de la variación de la concentración del carbazol sobre los espectros electrónicos de emisión fluorescente del mismo usando al CCl₄ como solvente (ver página 35, Capítulo I), se observó nuevamente la banda de emisión (λ_{exc} = 310 nm, $\lambda_{max}(em)$ = 401 nm) que fue asignada al excímero (E) presentando éste en CCl₄ las mismas propiedades espectroscópicas (emisión y excitación fluorescente) que las observadas para el excímero formado cuando se utilizó EtOH como solvente. En virtud de este resultado obtenido se descarta la posibilidad de que dicha banda de emisión fluorescente en CCl₄ puro se debiera a la formación de un triplex.

Asimismo, fueron determinados los rendimientos químicos de desaparición de **3** y las eficiencias cuánticas de formación de los fotoproductos (ϕ_p) a partir de los valores de ϕ_3 para cada una de las soluciones irradiadas, empleándose la

metodología descrita en la parte experimental E-10. Nuevamente, el actinómetro usado fue el de ferrioxalato de potasio ($I_0 = 7,39 \times 10^{-7}$ einstein / min) y la conversión de la materia prima **3** no fue mayor que 10%. Los valores obtenidos de ϕ_p y del porcentaje de conversión de **3** (%(**3**)) se presentan en la Tabla -41.

Tabla -41. ϕ_p y %(**3**) para la irradiación de soluciones etanólicas de **3** en presencia de CCl_4 .

[3] $\times 10^{-3}$ (mol.dm ⁻³)	Conversión %(3)	ϕ_p
5,98	12,3	0,0022
8,00	7,3	0,0048
12,00	4,5	0,0018
58,90	1,2	0,0007

(a) Concentración inicial de CCl_4 : 0,5 mol.dm⁻³.

Como se observa en dicha tabla el valor de la conversión de **3** (%(**3**)) disminuye con el aumento de la concentración inicial de éste, siendo la concentración inicial de CCl_4 en todos los casos igual a 0,5 mol.dm⁻³, presentando en su variación una tendencia similar a la observada al estudiar la relación entre la K_{obs} y la concentración inicial de **3** (ver página 220). Como ya se dijo, dicho comportamiento se debería a la formación simultánea del CTC y/o agregado y/o excímero, siendo ésta una especie química estable, no fotorreactiva como tal ni tampoco responsable de la formación de los fotoproductos aislados. Su formación es por lo tanto capaz de competir con el proceso de transferencia electrónica fotoinducido en la desactivación del carbazol electrónicamente excitado.

En la Tabla -41 también se observa que el valor de ϕ_p disminuye con el aumento de la concentración inicial de carbazol, presentando éste un comportamiento similar al observado cuando se estudió la dependencia la K_{obs} y el porcentaje de conversión de **3** (%(**3**)), con la concentración de **3** lo que nos indicaría una vez más, que la formación del CTC y/o agregado y/o excímero compite con el proceso de transferencia electrónica fotoinducida, no siendo éste fotorreactivo como tal ni responsable de la formación de los fotoproductos halogenados formados durante la irradiación de las soluciones etanólicas de **3** en presencia de CCl_4 .

Con el objeto de verificar que la variación de la afinidad electrónica del aceptor de electrones empleado (halometano) tiene efecto sobre la velocidad de la reacción de transferencia electrónica fotoinducida que se está estudiando, se decidió analizar los parámetros cinéticos que caracterizan a dicha reacción cuando el donador de electrones es el carbazol y el aceptor de electrones es el CBr_4 . Como ya se señaló el potencial electroquímico de reducción del CBr_4 es el más positivo dentro de la serie de los halometanos empleados en el presente trabajo lo que implica que el CBr_4 es el quencher que tiene un mayor poder oxidante.

Para ello se prepararon una serie de soluciones etanólicas de **3** bajo atmósfera inerte, en presencia de CBr_4 . La concentración inicial de **3** fue igual a $5,98 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³ en todas las soluciones, mientras que la concentración inicial de CBr_4 se varió entre $1,02 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³ y $1,00$ mol.dm⁻³. Dichas soluciones fueron irradiadas empleándose la metodología descrita en la parte experimental E-10, y luego de haberse determinado por CG el porcentaje de desaparición de materia prima **3** en función del tiempo para cada una de las soluciones antes mencionadas, se comprobó que dichos sistemas se ajustan muy bien a la recta descrita por la ecuación [34], obteniéndose representaciones graficas similares a la mostrada en la Figura -46. Empleando el método de cuadrados mínimos se optimizaron dichas rectas y a partir de los valores de las pendientes de las mismas se obtuvieron los

valores de las constantes de velocidad (K_{obs}) de la reacción estudiada, los que se presentan en la Tabla -42.

Tabla -42. K_{obs} para las soluciones etanólicas de **3** irradiadas en atmósfera inerte, en presencia de CBr_4 ^(a).

$[\text{CBr}_4]$ (mol.dm ⁻³)	$1,02 \times 10^{-2}$	$4,97 \times 10^{-2}$	$9,44 \times 10^{-2}$	0,40	0,80	1,00
$K_{\text{obs}} \times 10^{-5}$ (seg ⁻¹)	1,65	2,33	2,65	7,00	9,30	10,10

(a) Concentración inicial de **3**: $5,98 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³.

Como se observa en dicha tabla el valor de K_{obs} aumenta con el aumento de la concentración inicial de CBr_4 lo que nos indica que la constante de velocidad obtenida (K_{obs}) se ajusta a una cinética de pseudo primer orden. Esto estaría de acuerdo con el hecho de que la reacción de transferencia electrónica fotoinducida estudiada es un proceso bimolecular. Resulta interesante destacar que los valores obtenidos de K_{obs} cuando se usó al CBr_4 como aceptor de electrones son mayores que aquéllos obtenidos cuando se usó como aceptor de electrones al CCl_4 (ver los valores obtenidos para las K_{obs} en la Tabla -36). Este resultado nos indica que, efectivamente, un notable aumento de la capacidad oxidante del aceptor de electrones (comparar los valores de: $E_{\text{red}}(\text{CCl}_4) = -0,78$ volt vs ECS y $E_{\text{red}}(\text{CBr}_4) = -0,30$ volt vs ECS) se traduce en un aumento considerable de la constante de velocidad de la reacción estudiada (K_{obs}). La reacción resulta más rápida cuanto mayor es la afinidad electrónica del aceptor de electrones manteniéndose constante el donador de electrones, que en este caso es el carbazol. Cabe agregar que cuando se utilizó al CBr_4 como aceptor de electrones no se pudieron usar soluciones etanólicas de **3** cuya concentración inicial de CBr_4 fuera mayor que 1,00 mol.dm⁻³

debido a que, como ya se mencionó antes, en tales condiciones experimentales el CBr_4 absorbería luz de $\lambda > 320 \text{ nm}$ simultáneamente con el carbazol, produciéndose así tanto la excitación electrónica del carbazol como la del CBr_4 . En estas condiciones experimentales, el CBr_4 a partir de su estado electrónico excitado se descompondría unimolecularmente produciéndose la ruptura homolítica de la unión $\text{C}-\text{Br}$, iniciándose así una reacción en cadena entre las unidades $\text{Br}\cdot$ y $\cdot\text{CBr}_3$ y el medio de reacción, observándose este comportamiento fotoquímico cuando se irradió una solución etanólica de CBr_4 de concentración inicial igual a $3,00 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, empleando la metodología habitual.

La dependencia que existe entre la K_{obs} y la concentración inicial de CBr_4 se muestra en la Figura -49.

Como se observa en dicha figura, la K_{obs} aumenta con el aumento de la concentración inicial de CBr_4 y cuando ésta última es mayor que $0,80 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, la curva se hace asintótica al valor máximo alcanzable por la constante de velocidad de la reacción estudiada ($K_{\text{obs}}^{\text{lim}}$) la que se estima igual a $1,42 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$. A partir de estos resultados se concluye que cuando la concentración inicial de CBr_4 es mayor que $0,80 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ la reacción de transferencia electrónica fotoinducida ocurriría a una velocidad constante, descrita por el valor de $K_{\text{obs}}^{\text{lim}}$, tornándose independiente de la concentración inicial del CBr_4 . Nuevamente, si comparamos los valores de las $K_{\text{obs}}^{\text{lim}}$ obtenidos cuando se usó como aceptores de electrones al CCl_4 ($1,15 \times 10^{-5} \text{ seg}^{-1}$) y al CBr_4 ($1,42 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$), se observa que la reacción estudiada es más rápida cuanto mayor es el potencial electroquímico de reducción del aceptor de electrones, manteniéndose constante los otros parámetros (temperatura, concentración inicial de C , I_0 de la lámpara, geometría del reactor y material del reservorio, etc.).

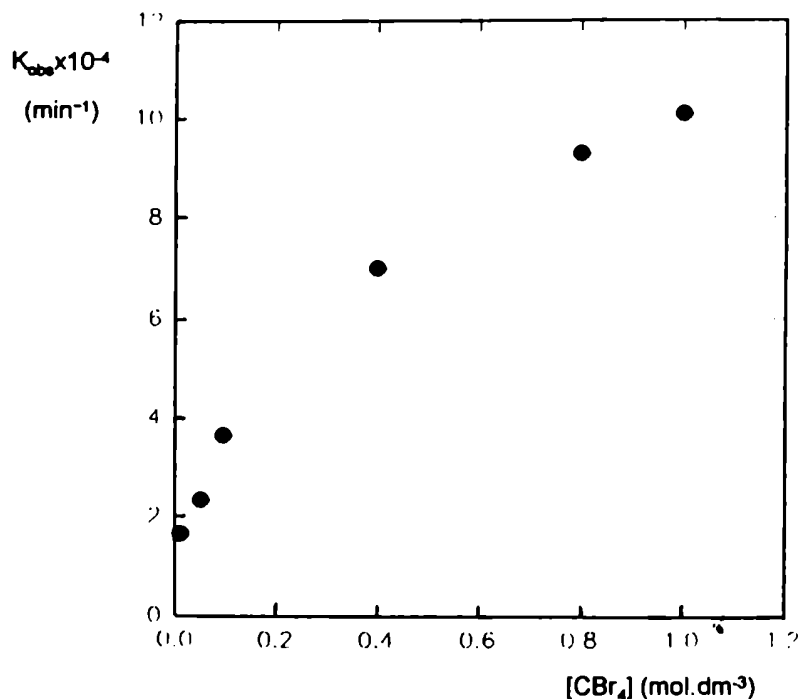


Figura -49. Irradiación de **3** en EtOH en presencia de CBr₄. K_{obs} vs [CBr₄]. (Concentración inicial de **3** igual a $5,98 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³).

Además, se determinaron las eficiencias cuánticas de desaparición de **3** (ϕ_3) y de formación de los fotoproductos ($\phi_p = \sum \phi_{pi}$) empleando la metodología descrita en la parte experimental **D-16**, usándose como actinómetro el ferrioxalato de potasio ($I_0 = 7,39 \times 10^{-7}$ einstein / min) y efectuándose las irradiaciones hasta alcanzar un porcentaje de conversión de la materia prima **3** no mayor que 10%. Los valores obtenidos de ϕ_3 y ϕ_p se presentan en la Tabla -43.

Tabla -43. ϕ_3 y ϕ_p para la irradiación de soluciones etanólicas de **3** en presencia de CBr_4 ^(a).

$[\text{CBr}_4]$ (mol.dm ⁻³)	1,02x10 ⁻²	4,97x10 ⁻²	9,44x10 ⁻²	0,400	0,800	1,000
ϕ_3 (u.a.)	0,0707	0,1002	0,1138	0,3100	0,4100	0,4480
ϕ_p (u.a.)	0,0037	0,0070	0,0152	0,0440	0,0620	0,0650

(a) Concentración inicial de **3**: 5,98x10⁻³ mol.dm⁻³.

Como se observa nuevamente en dicha tabla, tanto el ϕ_3 como el ϕ_p aumenta con el aumento de la concentración inicial de CBr_4 , presentando ambos parámetros un comportamiento similar al observado entre la K_{obs} y la concentración inicial de CBr_4 . La dependencia que existe entre ϕ_3 y ϕ_p con la concentración inicial de CBr_4 se muestra en la Figura -50.

A partir de las curvas presentadas en dicha figura se concluye que tanto la curva que describe el comportamiento de ϕ_3 (●) como aquella que describe el comportamiento de ϕ_p (■), se toman asintóticas a los valores máximos alcanzables por ambos parámetros cinéticos $\phi_3^{\text{lim}} = 0,644$ y $\phi_p^{\text{lim}} = 0,103$, lo que nos indica que ambos parámetros se hacen independientes de la concentración inicial de CBr_4 . Dichos comportamientos son similares al observado cuando se analizó el parámetro cinético (K_{obs}) para la misma reacción. Además, los valores obtenidos de ϕ_3^{lim} así como los valores de ϕ_p^{lim} para la reacción estudiada en presencia de CBr_4 son mayores que aquéllos valores obtenidos cuando se usó al CCl_4 como aceptor de electrones, lo que nos indica, una vez más, que un aumento del poder oxidante del aceptor de electrones se traduce en una mayor velocidad de la reacción de

transferencia electrónica fotoinducida, descrita a través de la K_{obs} , así como en una más eficiente formación de fotoproductos, descrita por el valor de ϕ_p .

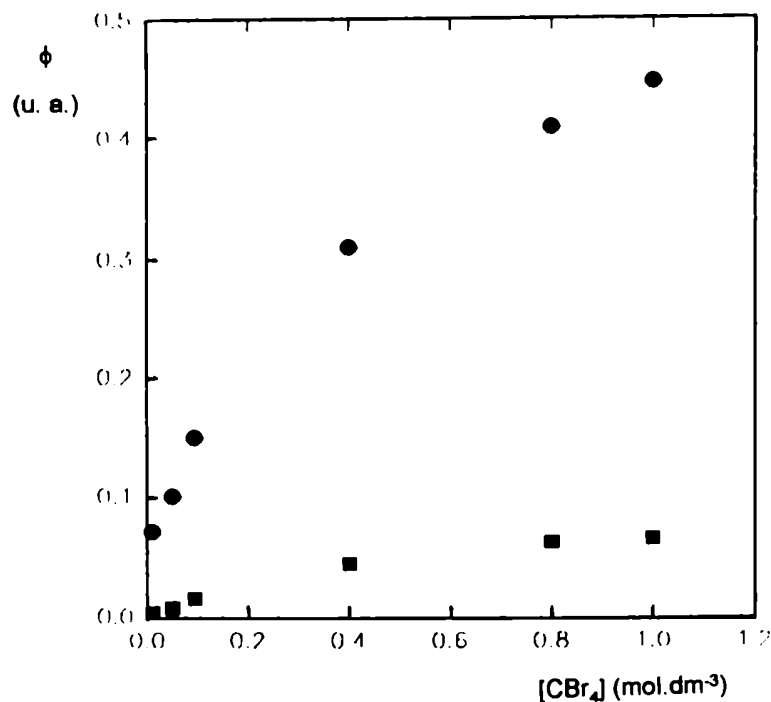


Figura -50. Dependencia de los valores obtenidos de: (●) ϕ_3 y (■) ϕ_p con la concentración de CBr_4 . (Concentración inicial de **3** igual a $5,98 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³).

Es interesante destacar que los resultados obtenidos al realizar los estudios cinéticos de las soluciones etanólicas de **3** en presencia de dos aceptores de electrones de diferente capacidad oxidante (CCl_4 y CBr_4) son consistentes con aquéllos obtenidos cuando se estudiaron los aspectos fotofísicos (K_{sv} , K_Q) y termodinámicos ($\Delta G^0(TE)$) de los mismos sistemas. Este conjunto de resultados se muestra en la Tabla -44.

Tabla -44. Parámetros cinéticos, fotofísicos y termodinámicos obtenidos para los sistemas etanólicos carbazol - CCl₄ y carbazol - CBr₄ estudiados.

Aceptor de electrones	$\Delta G^0(\text{TE})$ (Kcal/mol)	K_{SV} (M ⁻¹)	K_Q (M ⁻¹ .seg ⁻¹)	$K_{obs}^{lim} \times 10^{-5}$ (seg ⁻¹)	E_{red} (volt vs ECS)
CCl ₄	- 37,9	241,7	1,61x10 ¹⁰	1,15	- 0,78
CBr ₄	- 48,9	754,0	5,03x10 ¹⁰	14,20	- 0,30

De los resultados que se muestran en dicha tabla se concluye nuevamente que un aumento de la capacidad oxidante del aceptor de electrones favorece a la reacción (comparar los valores de K_{obs}^{lim} con los valores de E_{red}), estando de acuerdo éste comportamiento con el previsto por los valores de $\Delta G^0(\text{TE})$, parámetro termodinámico que nos permite evaluar *a priori* la factibilidad termodinámica de la reacción, indicándonos en ambos casos que la reacción de transferencia electrónica fotoinducida es factible y exergónica.

El valor alcanzado por K_Q cuando el aceptor de electrones es el CBr₄ (K_Q del orden o mayor que la K_{dif} en EtOH) estaría de acuerdo con el modelo molecular propuesto para explicar el valor límite que alcanza la K_{obs} cuando se varía la concentración del quencher (CCl₄). Nuevamente un mecanismo adicional de quenching estático no visualizable por espectroscopía de absorción UV sería el responsable del comportamiento cinético (K_{obs}^{lim}) y espectroscópico observado (K_Q).

Con el objeto de provocar una excitación selectiva monocromática de las soluciones etanólicas de **1**, **2** y **3** en presencia de CCl₄, se decidió hacer uso de un banco óptico provisto de una lámpara de mercurio de super-arco (potencia:200 W) y de un filtro de interferencia ($\lambda = 313$ nm, ancho de banda ($\Delta\lambda$) igual a 5 nm) el que

fue colocado entre la lámpara y la cuba contenedora de la muestra, a 15 cm de la primera. Previo a la irradiación, se registraron los espectros electrónicos de absorción de las soluciones etanólicas de **1**, **2** y **3**, en presencia de CCl_4 ($5,024 \text{ mol.dm}^{-3}$), el espectro electrónico de absorción de una solución etanólica de CCl_4 de igual concentración ($5,024 \text{ mol.dm}^{-3}$; solución blanco) así como el espectro electrónico de absorción del filtro de interferencia antes mencionado. Los espectros obtenidos se presentan en la Figura -51.

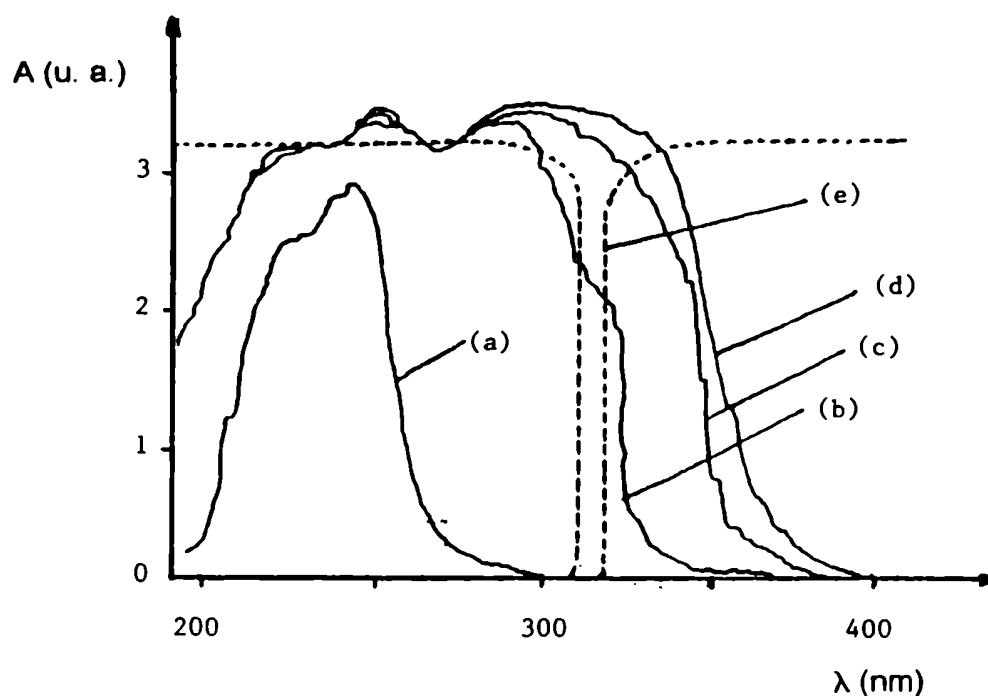


Figura -51. Espectros electrónicos de absorción UV de: (a) CCl_4 en solución etanólica (blanco); (b) solución etanólica de **1** ($4,78 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$); (c) solución etanólica de **2** ($3,69 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$); (d) solución etanólica de **3** ($5,98 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$); en todos los casos: $[\text{CCl}_4] = 5,024 \text{ mol.dm}^{-3}$ y (e) filtro de interferencia (λ_{max} : 313 nm, paso de banda 5 nm).

Del análisis de los espectros de absorción presentados en dicha figura se concluye que con este arreglo óptico se logra excitar selectivamente a los cromóforos 1, 2 y 3 en presencia de CCl_4 , mientras que éste permanece en su estado electrónico fundamental. De esta manera se optimizaron las condiciones para que la transferencia electrónica fotoinducida ocurriera sólo desde los cromóforos carbazólicos electrónicamente excitados al CCl_4 en su estado electrónico fundamental, de acuerdo con el modelo que hemos propuesto al hacer uso de la ecuación de Rehm-Weller (ver ecuación [19], Capítulo II) y con los resultados obtenidos previamente cuando estudiamos experimentalmente el proceso de quenching bimolecular de la fluorescencia de éstos cromóforos por los halometanos (método de Stern-Volmer).

Teniendo en cuenta los resultados antes mencionados y una vez caracterizados por diferentes métodos espectroscópicos los fotoproductos estables obtenidos en estas condiciones experimentales (banco óptico), se decidió estudiar los aspectos cinéticos de la reacción fotoquímica de transferencia electrónica entre los sustratos 1, 2 y 3 y el CCl_4 haciendo uso del mismo banco óptico.

En una primera etapa se estudió la variación de la conversión del N-acetil carbazol en función del tiempo en soluciones con diferentes concentraciones de CCl_4 . Para ello se prepararon paralelamente una serie de soluciones etanólicas de 1 bajo atmósfera inerte (Ar) de concentración inicial en todos los casos igual a $4,78 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$, variándose la concentración inicial de CCl_4 en dichas soluciones en el rango comprendido entre 1,0 y 9,0 mol.dm^{-3} . Estas soluciones fueron irradiadas empleando la metodología descrita en la parte experimental F-1, determinándose por CG para cada una de ellas el porcentaje de la materia prima 1 inalterada en función del tiempo. Al graficarse porcentajes obtenidos vs la variable tiempo se obtuvieron las curvas que se presentan en la Figura -52.

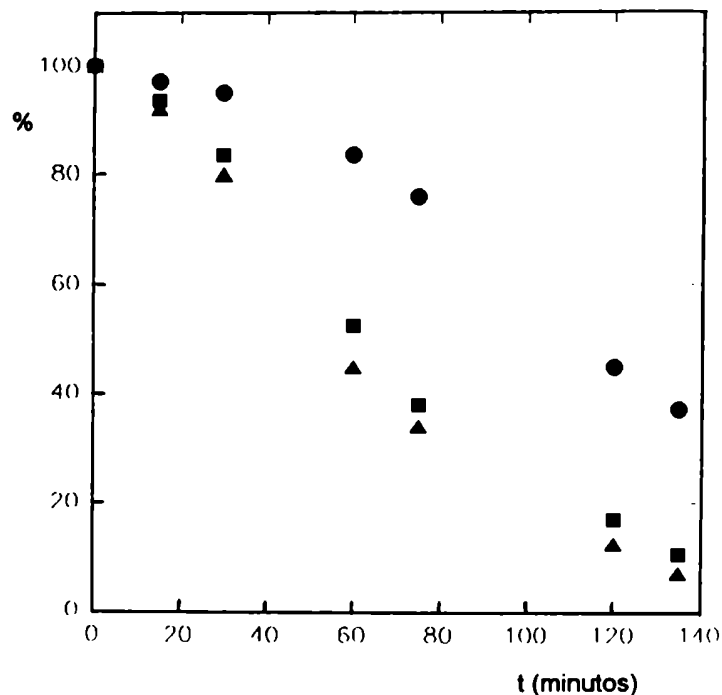


Figura -52. Conversión de **1** (%) vs la variable tiempo. Relación de CCl_4 -EtOH (v:v): (●) (1:9); (■) (1:1); (▲) (9:1); concentración inicial de **1** en todos los casos: $4,78 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; λ_{exc} : 313 nm; atmósfera inerte; T: 298 K.

Como se observa en dicha figura la velocidad de desaparición de la materia prima **1** aumenta notablemente con el aumento de la concentración inicial de CCl_4 , lo que estaría de acuerdo con el hecho de que la reacción de transferencia electrónica fotoinducida que se estudia es un proceso bimolecular. Resultó interesante determinar los valores de las constantes de velocidad de dichas reacciones (K_{obs}) ya que éstas nos permiten caracterizar en forma cuantitativa las velocidades a las que ocurren dichas reacciones. Para ello, haciendo uso de la expresión [34], se obtuvieron las rectas correspondientes para cada una de las soluciones irradiadas.

El rango dinámico de la variable tiempo (t) se tomó entre 0 y 30 minutos de manera de poder caracterizar el proceso primario de la reacción fotoquímica a través de la K_{obs} . Dichas rectas se muestran en la Figura -53.

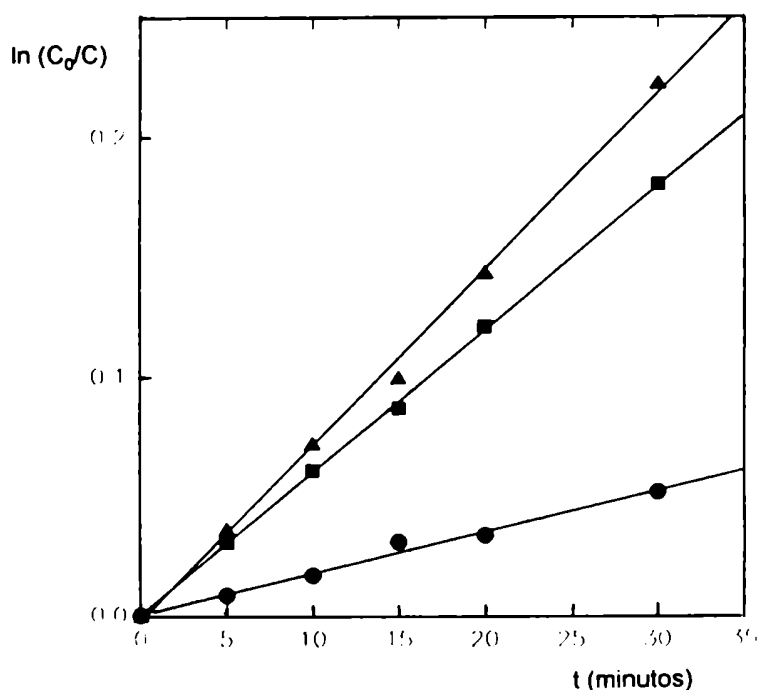


Figura -53. $\text{Ln}(C_0/C)$ vs tiempo (t) para las irradiaciones de **1** en EtOH en presencia de CCl_4 : (●) $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$, (■) $5,0 \text{ mol.dm}^{-3}$, (▲) $9,0 \text{ mol.dm}^{-3}$; atmósfera inerte (Ar) y λ_{exc} : 313 nm. C_0 : concentración inicial de **1** a tiempo inicial (t_0). C : concentración de **1** a tiempo t ; T: 298 K.

Como se observa en dicha figura los valores experimentales obtenidos se ajustan muy bien a la recta descrita por la expresión [34], lo que nos indica que la reacción de transferencia electrónica fotoinducida que se estudia en este trabajo sigue una cinética de pseudo primer orden, siendo este resultado similar al obtenido

cuando se estudió los aspectos cinéticos de la reacción de transferencia electrónica fotoinducida entre el carbazol en su estado electrónico excitado y el CCl_4 en su estado electrónico fundamental, habiéndose empleado en tal oportunidad una lámpara de mercurio de alta presión pero de menor potencia (150 W).

A continuación se optimizaron las rectas obtenidas por el método de cuadrados mínimos y a partir de las respectivas pendientes se obtuvieron los valores de las constantes de velocidad de las reacciones estudiadas (K_{obs}) las que se presentan en la Tabla -45.

Tabla -45. Valores de K_{obs} obtenidos para la irradiación de **1** en EtOH en presencia de CCl_4 ^(a)

$[\text{CCl}_4]$ (mol.dm ⁻³)	1,0	3,0	5,0	7,0	9,0
$K_{\text{obs}} \times 10^{-3}$ (min ⁻¹)	1,66	3,78	6,06	6,80	7,20

^(a) Concentración inicial de **1**: $4,78 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³.

Como se observa en dicha tabla la constante de velocidad global de la reacción estudiada aumenta con el aumento de la concentración inicial de CCl_4 manteniéndose constante la concentración inicial de **1** ($4,78 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³), lo que nos indica una vez más que la reacción estudiada sigue una cinética de pseudo primer orden. La dependencia que existe entre la K_{obs} y la concentración inicial de CCl_4 se muestra en la Figura -54.

Como se observa en dicha figura la K_{obs} aumenta linealmente con el aumento de la concentración de CCl_4 hasta que la concentración de CCl_4 es del orden de 1,00 mol.dm⁻³, mientras que para concentraciones de CCl_4 mayores la dependencia lineal

deja de verificarse y la curva se acerca asintóticamente al valor máximo alcanzable igual a $7,50 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, tornándose la K_{obs} independiente de la concentración inicial de CCl_4 presente en el sistema.

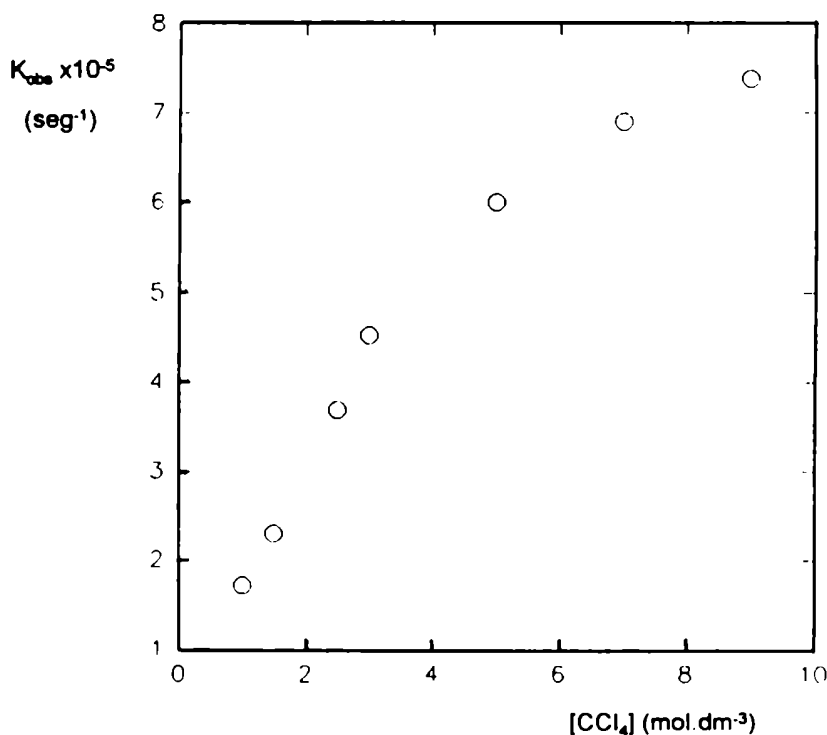


Figura -54. Irradiación de **1** en EtOH en presencia de CCl_4 . K_{obs} vs $[\text{CCl}_4]$. (Concentración inicial de **1**: $4,78 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$).

Dicho valor máximo alcanzable por la K_{obs} se muestra en la Figura -54 y la denominamos $K_{\text{obs}}^{\text{lim}}$. Este resultado obtenido nos indica que la reacción de transferencia electrónica fotoinducida ocurrirá siempre a la misma velocidad de reacción (K_{obs} constante) cuando la concentración inicial de CCl_4 es mayor que $5,0 \text{ mol.dm}^{-3}$. Este resultado puede asociarse al modelo molecular ya presentado anteriormente según el cual cada carbazol cuenta dentro de su esfera de quenching

en promedio, con una o más moléculas de CCl_4 , cuando éste supera en la solución la concentración límite de $5,0 \text{ mol.dm}^{-3}$. El valor límite de velocidad se alcanzaría cuando la relación molecular es tal que se estaría trabajando en condiciones de un real quenching estático. En consecuencia, con esta imagen molecular, en estas condiciones experimentales, la emisión fluorescente del N-acetil carbazol debería resultar totalmente quencheada (ver Capítulo I) tal cual verificamos experimentalmente.

Además, se determinaron las eficiencias cuánticas de desaparición de **1** (ϕ_1) para cada una de las soluciones antes mencionadas empleándose la metodología descrita en la parte experimental F-1 hasta alcanzarse un 10% de conversión de **1**. En estas condiciones puede asegurarse de que los fotoproductos formados no estarían en cantidad suficiente como para absorber simultáneamente parte de la luz emitida por la lámpara (I_0), compitiendo de ésta manera con el N-acetil carbazol, ya que tanto éste como los fotoproductos formados son capaces de absorber luz de λ : 313 nm. Finalmente se determinaron los valores de ϕ_1 para cada una de las experiencias antes mencionadas, cuyos valores se presentan en la Tabla -46 conjuntamente con los valores de los tiempos (t) necesarios para lograr un 10% de conversión de la materia prima.

Tabla -46. Irradiación de **1** de EtOH en presencia de CCl₄. Eficiencias cuánticas de desaparición de **1** (ϕ_1).

Solución de 1 (CCl ₄ - EtOH) (v:v)	t (10% conversión de 1) (min)	ϕ_1 (u.a.)
(1:9)	63,5	0,0151
(1:1)	17,4	0,0549
(9:1)	14,6	0,0655

(a) Concentración inicial de **1**: $4,78 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³; banco óptico, λ_{exc} : 313 nm; T: 298 K.

Como se observa en dicha tabla el valor de ϕ_1 aumenta con el aumento de la concentración inicial de CCl₄ siendo la concentración inicial de **1** constante igual a $4,78 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³, presentando éste un comportamiento similar al ya observado al estudiar la dependencia entre la K_{obs} y la concentración inicial de CCl₄ para la misma reacción (ver Tabla -45). Esto nos indica una vez más que la reacción de transferencia electrónica fotoinducida que se estudia es un proceso bimolecular, que sigue una cinética de pseudo primer orden a tiempos de irradiación no mayores de 45 minutos.

Sin embargo, cuando el tiempo de irradiación de dichas soluciones es mayor que 45 minutos se observa que el porcentaje de desaparición de la materia prima **1** deja de verificar una cinética de pseudo primer orden, consumiéndose la materia prima a una velocidad mayor que la esperada. Con el objeto de mostrar dicha anomalía se decidió simular la curva "semi teórica" que describe a una cinética de pseudo - primer orden. Para ello se tomó un rango dinámico en la escala de tiempo comprendido entre 0 y 135 minutos. Haciendo uso de los valores obtenidos para las K_{obs} (ver Tabla -45) en cada reacción y de la expresión matemática:

$$C = C_o \cdot \exp(-K_{obs} \cdot t) \quad [35]$$

donde C es la concentración de **1** a tiempo t y C_0 es la concentración de **1** a tiempo inicial (t_0), se calcularon los valores de C para cada una de las experiencias a tiempos previamente fijados. Luego, se graficaron los valores así calculados para C (expresados en % respecto de la concentración inicial de **1**) vs la variable tiempo, obteniéndose las curvas que se muestran en la Figura -55.

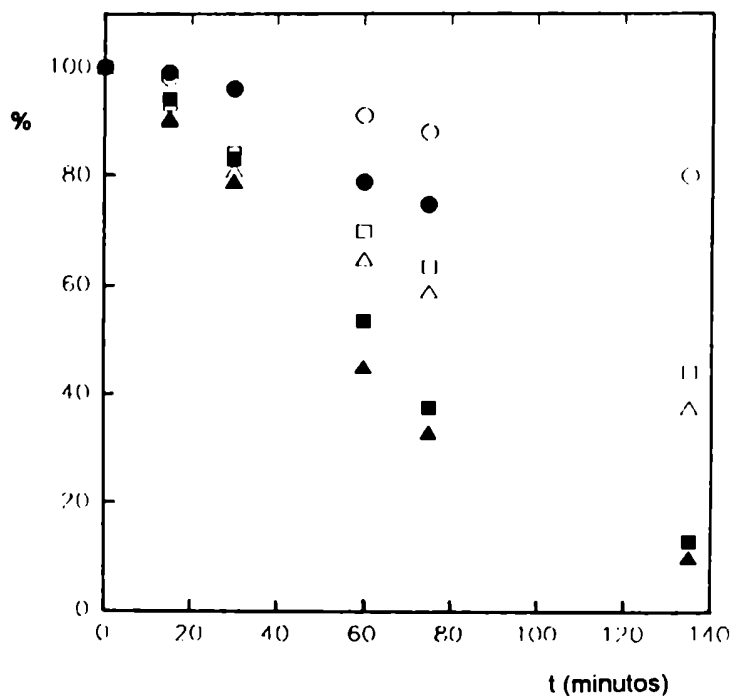


Figura -55. Valores calculados del porcentaje de desaparición de **1** durante su irradiación en EtOH en presencia de cantidades variables de CCl_4 : (○) $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$; (◻) $5,0 \text{ mol.dm}^{-3}$; (Δ) $9,0 \text{ mol.dm}^{-3}$. Los correspondientes signos llenos corresponden a los valores experimentales obtenidos.

Como se observa en dicha figura a tiempos mayores que 40 minutos deja de verificarse una cinética de pseudo primer orden lo que indica que efectivamente a

partir de dicho tiempo se torna importante un proceso paralelo que consume materia prima, observándose en consecuencia, una aceleración de la velocidad de desaparición de **1**. Los resultados hasta aquí descriptos se explicarían de la siguiente manera: teniendo en cuenta que durante la irradiación de las soluciones etanólicas de **1** en presencia de CCl_4 se produce un aumento de la acidez, dicha acidez contribuiría a la hidrólisis del N-acetil carbazol en su estado electrónico fundamental, formándose a partir de él **3** y aceteldehído y/o ácido acético.

Por ser la hidrólisis del N-acetil carbazol, en las condiciones antes mencionadas, un proceso oscuro (térmico) y no fotoquímico, realizamos paralelamente las siguientes experiencias: se prepararon dos soluciones etanólicas de **1** de concentración inicial igual a $4,78 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$, a una de ellas se le agregó el volumen de HCl necesario para alcanzar un valor de pH igual a 2,00 y a la otra solución se le agregó el volumen necesario de una solución buffer de ftalato ácido de potasio-NaOH para alcanzar un valor de pH igual a 4,00. Dichas soluciones fueron mantenidas en la oscuridad durante 4 horas. A lo largo de dicho período de tiempo se tomaron alícuotas de las soluciones a distintos intervalos de tiempo con el objeto de determinar por CG el porcentaje de hidrólisis de **1** en dichas condiciones experimentales. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura -56.

De los resultados obtenidos, los que se muestran en dicha figura, se concluye que el N-acetil carbazol se hidroliza eficientemente cuando el pH de la solución es 2,00 mientras que a pH 4,00 la hidrólisis de **1** es más lenta. Las curvas obtenidas presentan un decaimiento monoexponencial y la hidrólisis de las soluciones etanólicas de **1** siguen una cinética de pseudo-primer orden. Estos resultados nos confirman que uno de los procesos paralelos que consume materia prima produciendo una aceleración de la velocidad de desaparición de **1** durante la irradiación de una solución etanólica de **1**, es el proceso oscuro de hidrólisis del N-acetil carbazol el que compite eficientemente con el proceso de transferencia

electrónica fotoinducida que se estudia, cuando la solución de **1** que se irradia alcanza valores de pH menores que 3.

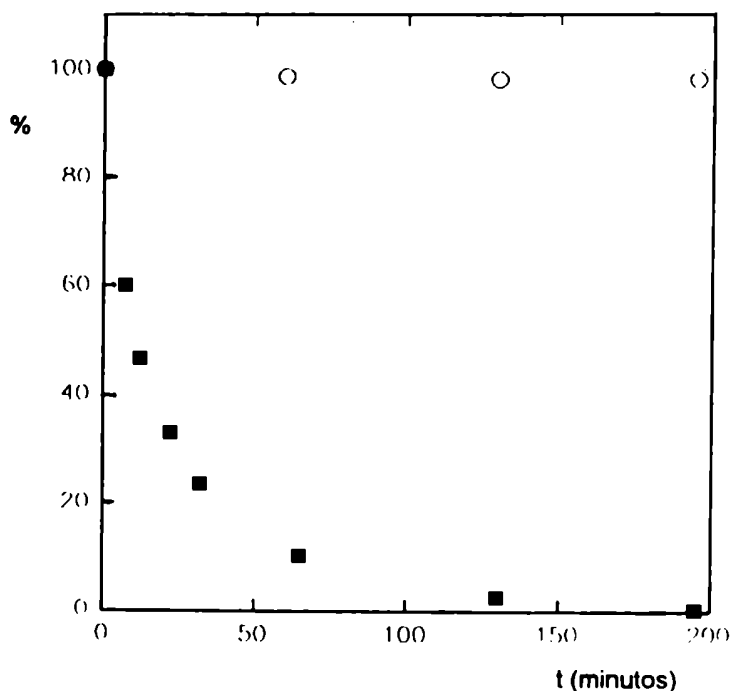
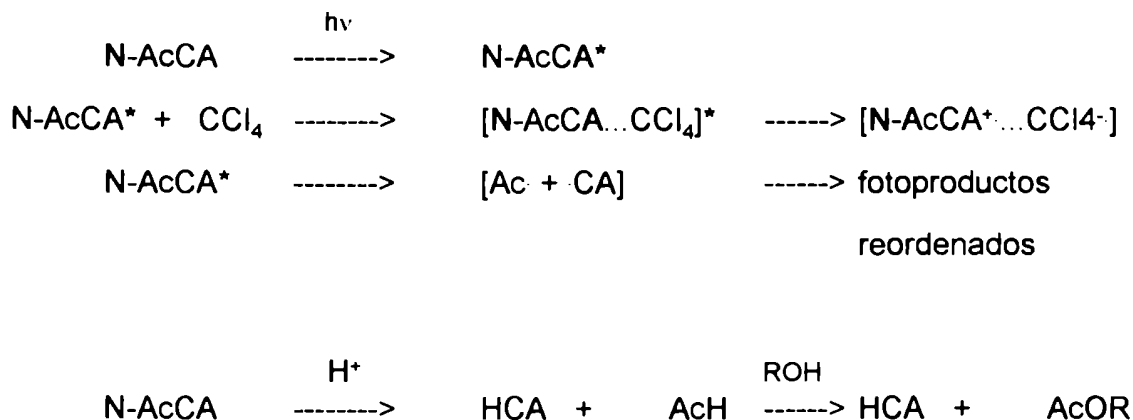


Figura -56. Porcentaje de hidrólisis (%) de **1** vs la variable tiempo (t) para soluciones etanólicas de **1** con diferente pH inicial ((■) 2,00; (○) 4,00) mantenidas en la oscuridad.

Además, otro proceso que hay que tener en cuenta relacionado con el consumo de la materia prima durante la irradiación, es la ruptura de la unión N-CO en el grupo amida ($\text{N-CO} \rightarrow \text{N CO}$) del N-acetil carbazol en su estado electrónico excitado. Esta ruptura fotoquímica de la unión química seguida por la formación de nuevas uniones $\sigma_{\text{C-CO}}$ entre las especies primarias es el reordenamiento conocido como fotorreordenamiento de Fries (97). Evidentemente dicha reacción consume N-

acetil carbazol y contribuye en un cierto porcentaje a la formación de carbazol, razón por la cual sería también un proceso más que contribuiría al consumo de materia prima. Debido a la posibilidad de que ocurra en nuestras condiciones experimentales el fotorreordenamiento de Fries, también se llevó a cabo un estudio paralelo del mismo. Los resultados obtenidos se presentan y discuten más adelante en este mismo trabajo de Tesis (ver Capítulo V). En consecuencia, de acuerdo a nuestros resultados experimentales todos los posibles procesos que consumen materia prima **1** y que competirían con el proceso de transferencia electrónica fotoinducida que se estudia, se muestran en el siguiente esquema:



Teniendo en cuenta el comportamiento observado para el N-acetil carbazol cuando es irradiado en presencia de CCl_4 , se decidió estudiar los aspectos cinéticos de la reacción de transferencia electrónica fotoinducida del N-benzoíl carbazol (**2**) y también la del carbazol en presencia de CCl_4 haciendo uso del mismo banco óptico, y siguiendo la misma metodología empleada para el estudio antes presentado.

En una primera etapa se prepararon soluciones etanólicas de **2** de concentración inicial igual a $3,69 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ y otra solución etanólica de **3** de concentración inicial igual a $5,98 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$, ambas con agregado de CCl_4 ($5,0 \text{ mol.dm}^{-3}$) y bajo atmósfera inerte (Ar). Dichas soluciones fueron irradiadas

empleando la metodología descrita en la parte experimental F-2 y F-3, respectivamente, tomándose alícuotas de las mismas a distintos intervalos de tiempo las que fueron analizadas por cromatografía gaseosa (CG) con el objeto de determinar en cada caso el porcentaje de materia prima convertida. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura -57.

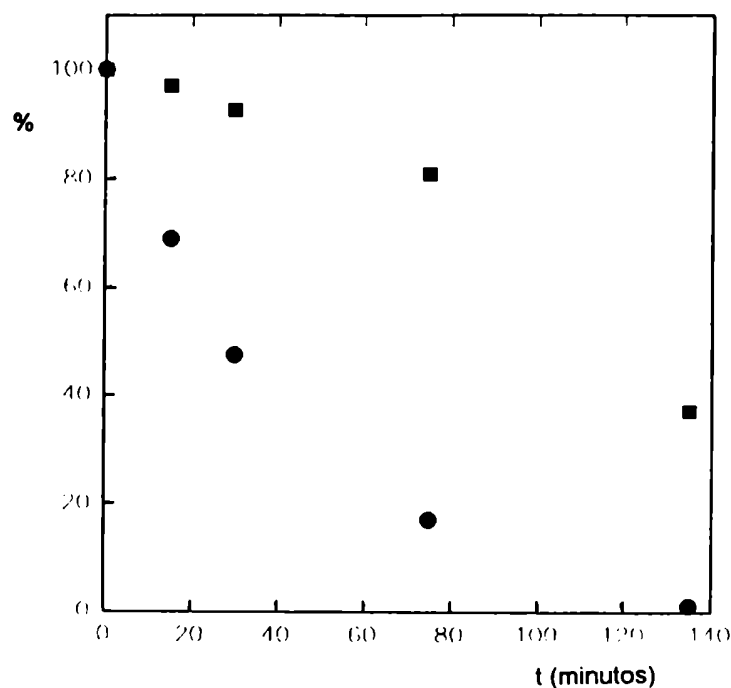


Figura -57. Conversión de (■) 2 (%) y de (●) 3 (%) vs la variable tiempo (t). Relación de CCl_4 - EtOH (v:v; 1:1); concentración inicial de: 2, $3,69 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ y de 3, $5,98 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$; $\lambda_{\text{exc}} = 313 \text{ nm}$; atmósfera inerte; T: 298 K.

Como se observa en dicha figura, el comportamiento que presenta el carbazol es el esperado ya que la curva que describe su desaparición en el tiempo presenta un decaimiento constante y monótono, lo que sugeriría que el aumento de la acidez

en el tiempo no afecta significativamente el curso de la reacción de transferencia electrónica fotoinducida que ocurriría entre el carbazol en su estado electrónico excitado y el CCl_4 en su estado electrónico fundamental.

Además, cabe agregar que éste resultado obtenido es similar al observado cuando se estudiaron los aspectos cinéticos de la misma reacción haciendo uso de una lámpara de menor potencia y excitando al sistema con menor selectividad (uso de una fuente no monocromática; $\lambda_{\text{exc}} > 320 \text{ nm}$).

En la misma Figura -57 se observa que el N-benzoil carbazol presenta un comportamiento similar al carbazol cuando se trabaja en el rango dinámico de la variable tiempo comprendido entre 0 y 75 minutos, es decir, la curva que describe el porcentaje de desaparición de **2** (■) en el tiempo presenta un decaimiento lento y constante, mientras que a tiempos mayores que 75 minutos se observa que dicho decaimiento es más rápido. Este último resultado sugeriría nuevamente que ocurre un proceso paralelo que compite con la reacción de transferencia electrónica fotoinducida que se estudia, el que contribuiría a aumentar la velocidad de desaparición de **2**. Este comportamiento observado para **2** sería similar al observado cuando se analizaron los aspectos cinéticos de la reacción fotoquímica del N-acetil carbazol. Cabe agregar que el valor de pH alcanzado cuando se irradió la solución etanólica de **2** en presencia de CCl_4 durante 135 minutos no fue menor que 3,5 - 4,0 u. a. a diferencia de los valores de pH alcanzados por las soluciones irradiadas de **1** y **3** durante el mismo tiempo (135 minutos), los que variaron entre 1,5 y 2,0 u. a..

Teniendo en cuenta los resultados previamente descriptos se procedió a determinar los parámetros cinéticos que caracterizan a las reacciones fotoquímicas de transferencia electrónica de **2** y **3**. En una primera etapa se determinaron los valores de las constantes de velocidad de dichas reacciones (K_{obs}) a partir de los datos experimentales obtenidos empleando la metodología antes descripta para el N-acetil carbazol en el mismo intervalo de tiempo (0 y 75 minutos). De esta manera

haciendo uso de la expresión matemática [34] se obtuvieron las rectas que se muestran en la Figura -58.

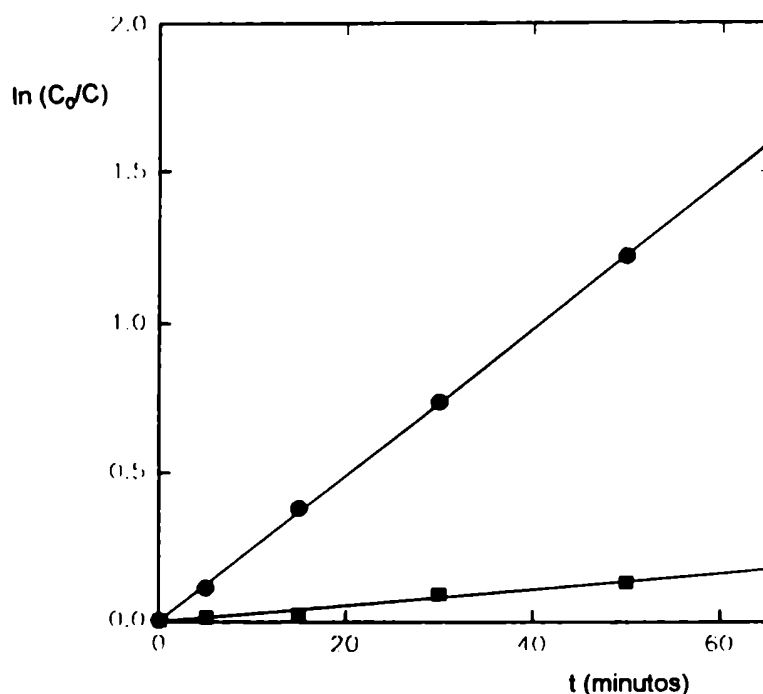


Figura -58. $\ln(C_0 / C)$ vs la variable tiempo (t) donde C representa la concentración de: (■) 2 y (●) 3 a tiempo t ; C_0 es la concentración inicial de cada sustrato.

Como se observa en dicha figura, el comportamiento que presenta el carbazol es el esperado ya que la curva que describe su desaparición en el tiempo presenta un decaimiento constante y monótono, lo que sugeriría que el aumento de la acidez en el tiempo no afecta significativamente el curso de la reacción de transferencia electrónica fotoinducida que ocurriría entre el carbazol en su estado electrónico excitado y el CCl_4 en su estado electrónico fundamental.

A partir de los valores obtenidos para las K_{obs} se concluye que a tiempos de irradiación no mayores de 40 minutos, la reacción de transferencia electrónica fotoinducida que se estudia para los tres sustratos (**1**, **2** y **3**) sigue una cinética de pseudo - primer orden, además de indicarnos que la reacción estudiada es más rápida cuanto mayor es la capacidad reductora del donador de electrones empleado (**3** > **1** > **2**). En la Tabla -47 se comparan los valores obtenidos para las K_{obs} con los potenciales electroquímicos de oxidación de los donores de electrones estudiados.

Tabla -47. Valores de K_{obs} obtenidos para las irradiaciones de **1**, **2** y **3** en EtOH irradiadas en presencia de CCl_4 ^(a).

Sustrato	N-Benzoil carbazol	N-Acetil carbazol	Carbazol
K_{obs} ($\times 10^{-3}$) (min^{-1})	2,96	6,06	23,7
E_{ox} (volt vs ECS)	+ 1,64	+1,60	+ 1,16

^(a) Concentración inicial de CCl_4 : $5,0 \text{ mol.dm}^{-3}$; λ_{exc} : 313 nm; atmósfera inerte (Ar); T: 298 K.

Con el objeto de confirmar que cuando se irradia una solución etanólica de **2** en presencia de CCl_4 ($5,0 \text{ mol.dm}^{-3}$) durante un tiempo mayor de 75 minutos deja de verificarse una cinética de pseudo primer orden, mientras que cuando se repite la misma experiencia para el carbazol no se observa ninguna anomalía a tiempos largos de irradiación, se decidió simular las curvas "teóricas" que verifican una cinética de pseudo-primer orden haciendo uso de la expresión matemática [36] ($C = C_0 \cdot \exp(-K_{obs} \cdot t)$), donde C representa el porcentaje de **2** o **3** inalterado según el caso, a tiempo t, C_0 representa el porcentaje inicial de **2** o **3** y K_{obs} son las constantes de velocidad de las reacciones obtenidas experimentalmente para **2** y **3**, respectivamente. Para obtener dichas curvas de simulación se definió un rango

dinámico de la variable tiempo (t) y con dichos valores se determinaron los valores de C a los tiempos fijados para las soluciones de 2 y 3. Luego se graficaron dichos valores calculados de C vs la variable tiempo, obteniéndose las curvas que se muestran en la Figura -59.

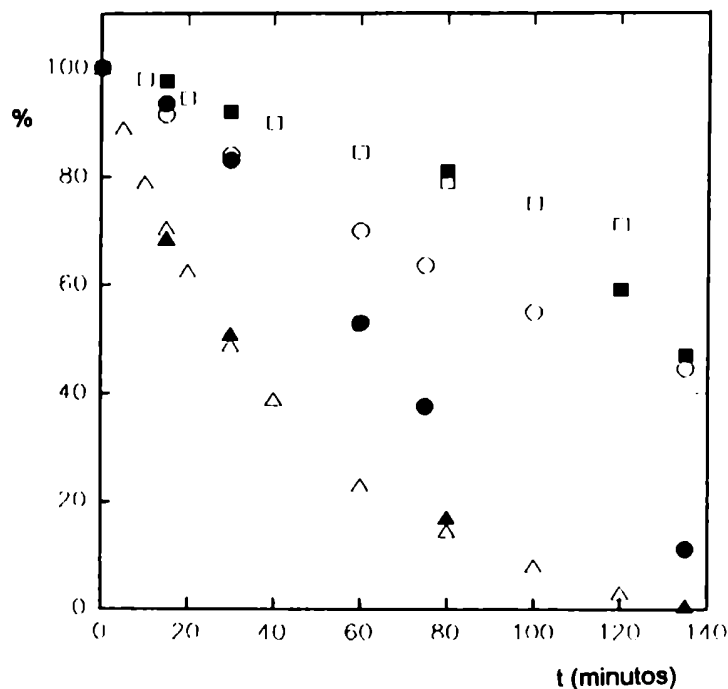


Figura -59. Valores calculados del porcentaje de desaparición de 1, 2 y 3 durante su irradiación en EtOH en presencia de CCl_4 ($5,0 \text{ mol.dm}^{-3}$): (O) 1, (□) 2 y (Δ) 3. Los correspondientes signos llenos corresponden a los valores experimentales obtenidos.

Como se observa en dicha figura evidentemente el carbazol se consume totalmente durante la reacción fotoquímica de transferencia electrónica fotoinducida que se estudia, siguiendo un cinética de pseudo primer orden en la escala de tiempo

comprendida entre 0 y 135 minutos y a pesar de haberse alcanzado una acidez importante (pH: 1,5 - 2,0 u.a.) ésta no afecta de modo alguno el curso de la reacción como se observa al comparar los valores obtenidos del porcentaje de desaparición de **3** (Δ) con los puntos obtenidos al simularse la curva "teórica" ya que los puntos experimentales se ajustan bastante bien a dicha curva.

Con respecto al N-benzoil carbazol, como ya se había anticipado, en la escala de tiempo comprendido entre 0 y 75 minutos se observa que la desaparición de **2** sigue una cinética de pseudo primer orden, pero que cuando la acidez de la solución se hace importante, a tiempos mayores que 75 minutos, deja de verificarse dicha cinética y el consumo de **2** se acelera. Evidentemente, el comportamiento que presenta el N-benzoil carbazol es similar aunque mucho menos alejado del comportamiento teórico que aquél que presenta el N-acetil carbazol oportunamente analizado y que a modo de comparación también se presenta en la Figura -59. Cabe agregar también que para el caso del N-benzoil carbazol debe tenerse en cuenta la posibilidad de que **2** presente la reacción fotoquímica de reordenamiento de Fries, por lo que dicha reacción sería un proceso fotoquímico más que competiría con la reacción de transferencia electrónica fotoinducida. En cuanto a la hidrólisis ácida del grupo funcional amida de **2**, cabe señalar que también se estudió el efecto de la acidez del medio sobre la estabilidad de **2**, teniendo en cuenta que dicha hidrólisis es un proceso oscuro que consumiría materia prima en el estado electrónico fundamental compitiendo con el proceso de transferencia electrónica fotoinducida que se estudia. Para ello se prepararon dos soluciones etanólicas de **2** de concentración inicial igual a $3,69 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$, a una de ellas se le agregó el volumen necesario de una solución buffer (ftalato ácido de potasio - NaOH) para alcanzar un pH inicial igual a 4,00 y a la otra solución se le agregó el volumen necesario de una solución de HCl de manera de alcanzar un pH inicial igual a 2,00. Ambas soluciones fueron mantenidas en la oscuridad durante 4 horas y durante

dicho período se tomaron alícuotas de las soluciones a distintos intervalos de tiempo, las que fueron analizadas por cromatografía gaseosa (CG) con el objeto de determinar el porcentaje de hidrólisis de **2** en dichas condiciones experimentales. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura -60.

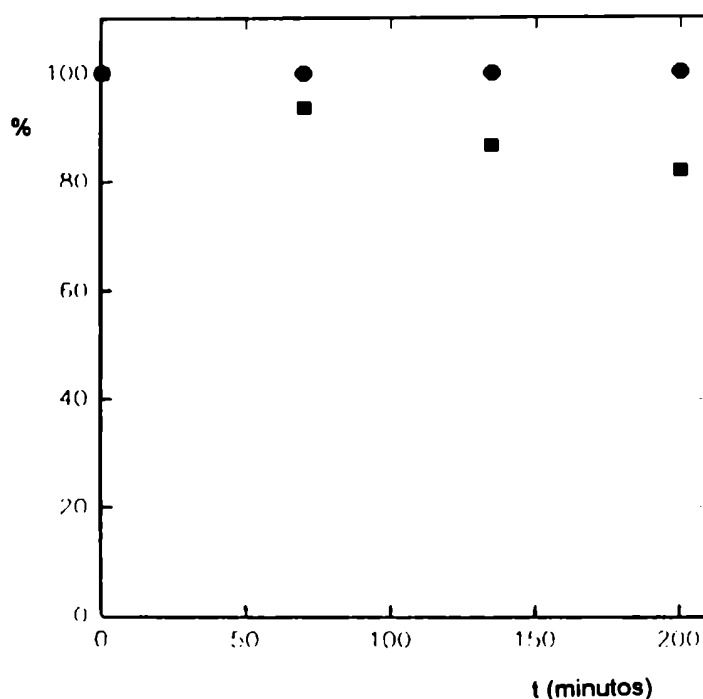


Figura -60. Porcentaje de hidrólisis de **2** vs la variable tiempo (t) para las soluciones etanólicas de **2** con diferente pH inicial: (●) 4,00 y (■) 2,00, mantenidas en la oscuridad.

Como se observa en dicha figura cuando el pH inicial de la solución etanólica de **2** es 4,00 no ocurre la hidrólisis de **2** durante las 4 horas que ésta fue mantenida en la oscuridad, mientras que cuando el pH de la misma solución de **2** es 2,00 se observa que a las 4 horas se ha consumido un 17 % de **2**, habiéndose detectado por

CG la formación de carbazol y de ácido benzoico como únicos productos de la hidrólisis ácida.

Este último resultado nos permite concluir que el proceso oscuro (hidrólisis térmica) contribuiría al consumo de **2** en su estado electrónico fundamental el que competiría con el proceso de transferencia electrónica fotoinducida. Además si comparamos los resultados obtenidos para **2** con aquéllos obtenidos para **1** a igual pH inicial (2.00) se concluye que **2** es mas estable frente a la hidrólisis ácida que **1** ya que éste a las 4 horas en la oscuridad se ha hidrolizado totalmente.

Es interesante destacar que los resultados obtenidos al analizar los aspectos cinéticos de las reacciones antes mencionadas son consistentes con aquéllos obtenidos cuando se estudiaron los aspectos fotofísicos (K_{SV} , K_Q , $\Delta G^\circ(TE)$) de los mismos sistemas. Este comportamiento similar evidenciado a través de los parámetros medidos y calculados se muestran en la Tabla -48.

Tabla -48. Parámetros cinéticos, fotofísicos y termodinámicos obtenidos para los sistemas etanólicos **1** - CCl₄, **2** - CCl₄ y **3** - CCl₄ estudiados^(a).

Donor de electrones	$\Delta G^\circ(TE)$ (Kcal / mol)	K_{SV} (M ⁻¹)	K_Q (M ⁻¹ .seg ⁻¹)	K_{obs} (x10 ⁻³) (min ⁻¹)
2	- 26,3	106,3	1,03x10 ¹⁰	2,96
1	- 28,7	209,2	1,66x10 ¹⁰	6,06
3	- 37,9	241,7	1,61x10 ¹⁰	23,70

^(a) T: 298 K.

En forma complementaria se determinaron las eficiencias cuánticas de desaparición de **2** y **3** (ϕ_2 y ϕ_3) empleando la metodología descrita para la

determinación de los valores de ϕ para el N-acetil carbazol. Los valores obtenidos para ϕ_2 y ϕ_3 se presentan en la Tabla -49.

Tabla -49. Valores de ϕ_1 , ϕ_2 y ϕ_3 obtenidos para las irradiaciones de **1**, **2** y **3** en EtOH en presencia de CCl_4 ^(a).

Donores de electrones	t ^(b) (min)	I _a (einstein.min)	ϕ_i (u a)	E _{ox} (volt vs ECS)	A (u a)
3	4.43	1.05×10^{-6}	0.2590	+ 1.16	3.3
1	17.39	1.00×10^{-6}	0.0594	+ 1.60	2.5
2	36.71	1.05×10^{-6}	0.0192	+ 1.64	3.3

(a) Concentración inicial de CCl_4 : $5.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; λ_{exc} : 313 nm; atmósfera inerte (Ar); T: 298 K.

(b) Tiempos a los que se alcanza 10% de conversión de la materia prima.

Como se observa en dicha tabla cuanto mayor es el poder reductor del donador de electrones empleado (menor valor de $E_{\text{ox}}(\text{D})$), tanto mayor es la eficiencia cuántica de desaparición de la materia prima, siendo éste comportamiento el esperado para una reacción de transferencia electrónica fotoinducida.

Si bien cuando se realizaron los controles por espectroscopia electrónica de absorción UV de las soluciones etanólicas de **1**, **2** y **3** en presencia de CCl_4 así como el de la solución blanco con igual concentración de CCl_4 (EtOH-CCl_4) (ver Figura - 51) se observó que a $\lambda > 320 \text{ nm}$ las únicas especies químicas capaces de absorber radiación eran **1**, **2** y **3**, teniendo además en cuenta que en la literatura se plantean mecanismos contradictorios para explicar el comportamiento fotoquímico del CCl_4 en medio alcohólico (70) (71), se decidió estudiar el efecto que ejercería la descomposición fotoinducida de la mezcla EtOH-CCl_4 sobre la reacción de

transferencia electrónica fotoinducida estudiada, en el caso de ocurrir ambas simultáneamente en el mismo sistema.

Los estudios previos descriptos en la literatura relacionados con la descomposición fotoquímica del CCl_4 líquido se realizaron a 298 K en presencia de solventes próticos donores de hidrógeno (EtOH) y son, según los autores, reacciones fotosensibilizadas por distintos arenos tales como: naftaleno (70) y 2-acetil naftaleno (71), excitándose a dichos sistemas con λ_{exc} : 313 nm (70) y haciendo también uso de la técnica de Laser Flash Photolysis (λ_{exc} : 308 nm) (71).

En el presente trabajo fue necesario emplear una lámpara de mercurio de baja presión cuya longitud de onda de emisión es igual a 254 nm, para asegurar de ésta manera que tanto el CCl_4 absorba radiación como también puedan hacerlo los carbazoles antes mencionados, tal cual surge de los espectros electrónicos de absorción UV que se muestran en la Figura -51.

En una primera etapa se determinaron experimentalmente los parámetros cinéticos que caracterizan a la reacción fotoquímica que se produce en las condiciones experimentales antes mencionadas, al irradiar una solución etanólica de carbazol ($5,98 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) en presencia de CCl_4 ($5,0 \text{ mol.dm}^{-3}$). Dicha solución fue irradiada empleando la metodología descrita en la parte experimental E-1 tomándose alícuotas de la misma a distintos intervalos de tiempos. Una fracción de dichas alícuotas fueron analizadas por cromatografía gaseosa (CG) con el objeto de determinar cuantitativamente el porcentaje de conversión de la materia prima **3** así como los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos y confirmar además en cada caso la naturaleza química de los mismos (CG-EM). Paralelamente la otra fracción de cada alícuota fue valorada con NaOH ($0,1000 \text{ mol.dm}^{-3}$) con el objeto de determinar simultáneamente como variaba el pH de la solución en función del tiempo.

La representación gráfica del porcentaje de conversión de **3** así como el porcentaje de formación de los fotoproductos en función de la variable tiempo se muestran en la Figura -61.

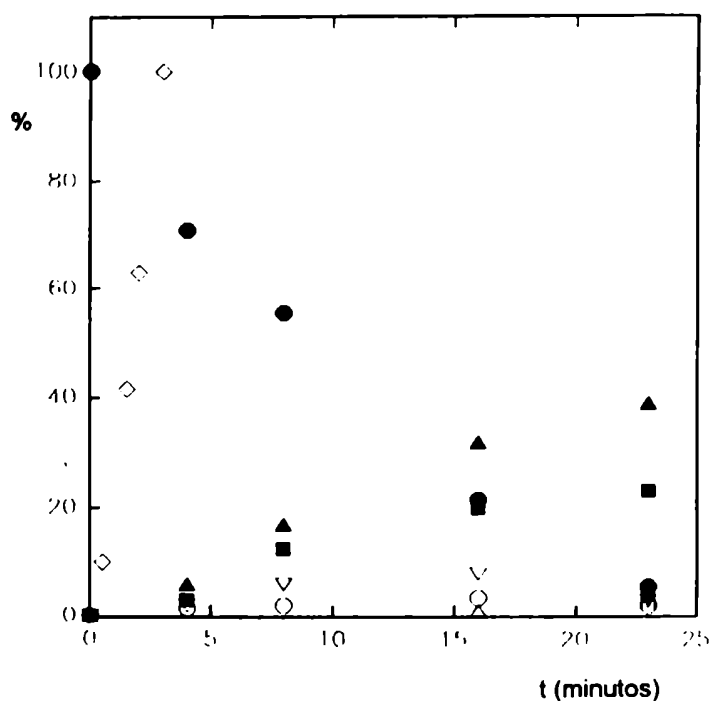


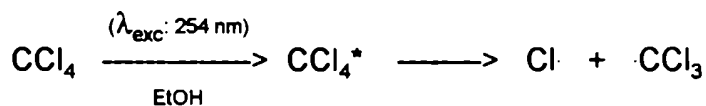
Figura -61. Porcentajes de conversión de **3** y de formación de los fotoproductos vs el tiempo para la irradiación de **3** en EtOH ($5,98 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³) en presencia de CCl₄ (5,0 mol.dm⁻³) (λ_{exc} : 254 nm): (●) **3**, (▼) **14**, (▲) **15**, (○) **20**, (■) **21**, (Δ) **16**, (◇) porcentaje de formación de HCl.

Como puede observarse en dicha figura, el comportamiento que presenta el carbazol es el esperado para una cinética de pseudo primer orden. Como la curva que describe su desaparición en el tiempo presenta un decaimiento constante y monótono, esto sugeriría que el aumento de la acidez (descrito por los puntos (◇) en

la misma figura) del medio de reacción no afectaría significativamente el curso de la reacción de transferencia electrónica fotoinducida que ocurre entre el carbazol en su estado electrónico excitado y el CCl_4 en su estado electrónico fundamental. Este resultado se explicaría teniendo en cuenta que el medio ácido no afectaría mayormente a la estructura electrónica del carbazol tal como surge del análisis de los espectros electrónicos de absorción UV obtenidos en solución etanólica a distintos pH (distinta concentración de HCl), los cuales resultaron idénticos a los obtenidos en medio etanólico.

En la misma figura se observa que la formación de los fotoproductos mayoritarios **14** y **15** ocurriría por vías paralelas resultando ambos fotoproductos notablemente estables en las condiciones de irradiación hasta aproximadamente 23 horas. Además, como la irradiación se llevó a cabo en atmósfera abierta, en la misma figura se observa también que se forman los ésteres **21** y **22**, cuyo origen fue explicado oportunamente (ver Capítulo III). Dichos fotoproductos son minoritarios y los porcentajes de formación de los mismos no supera el 10%, aún a tiempos de irradiación mayores de 20 horas.

Como surge del análisis de la Figura -51 en nuestras condiciones experimentales además de excitarse electrónicamente al carbazol, se excita electrónicamente al CCl_4 pudiéndose producir la fotodisociación homolítica del mismo:



Dicha fotodisociación homolítica es factible desde el punto de vista termodinámico ya que la energía de disociación de unión del CCl_4 ($D_{\text{C-Cl}}$) es igual a 68 Kcal / mol (40), siendo éste valor mucho menor que la energía asociada a la

transición electrónica $\sigma\text{-}\sigma^*$ del CCl_4 cuyo valor es del orden de 112 Kcal /mol, como surge del espectro electrónico de absorción UV del CCl_4 el que se muestra en la Figura -51, página 236. En consecuencia, luego de ocurrida la ruptura homolítica de la unión C—Cl del CCl_4 , se libera al medio Cl. y siendo éste un buen atrapante de átomos hidrógeno (63), en presencia de EtOH (solvente dador de átomos hidrógeno) generaría HCl, produciéndose así el aumento de acidez en el medio de reacción. Este aumento de acidez es mucho mayor que el producido cuando se irradia una solución análoga con un arreglo óptico tal que el carbazol sea la única especie química capaz de absorber radiación ($\lambda_{\text{exc}} > 300 \text{ nm}$).

Como bien se indicó antes, con $\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$ se excita electrónicamente al CCl_4 presente en el sistema, por lo que cabría la posibilidad de que el CCl_4 en su estado electrónico excitado además de fotolizarse homolíticamente pudiera aceptar un electrón proveniente del carbazol en su estado electrónico fundamental, como se muestra a continuación:



donde HCA representa al carbazol. Por tal motivo se analizó si dicho proceso de transferencia electrónica fotoinducido era factible desde el punto de vista termodinámico, para lo que fue necesario determinar el valor del $\Delta G^\circ(\text{TE})$ asociado a dicho proceso. Para ello se hizo uso de la ecuación de Rehm - Weller:

$$\Delta G^\circ(\text{TE}) = 23,06 \cdot [E_{\text{ox}}(\text{D}) - E_{\text{red}}(\text{A})] - \Delta E_{\text{exc}}(0,0)(\text{A}^*)$$

donde $\Delta E_{\text{exc}}(0,0)(\text{A}^*)$ corresponde, en este caso, a la energía asociada a la transición electrónica de emisión fluorescente del aceptor de electrones ($\text{A} = \text{CCl}_4$) cuyo valor es igual a 65,7 Kcal / mol. Teniendo en cuenta el efecto de átomo pesado (34) el estado electrónico excitado triplete del CCl_4 se poblaría eficientemente a través del proceso de cruce intersistemas, siendo por lo tanto éste el estado

fotorreactivo. El valor obtenido de $\Delta G^\circ(\text{TE})$ es igual a - 21 Kcal / mol, lo que nos indica que el proceso de transferencia electrónico desde el carbazol en su estado electrónico fundamental hacia el CCl_4 en su estado electrónico excitado es termodinámicamente factible ($\Delta G^\circ(\text{TE}) < 0$). Además, suponiendo que la velocidad de encuentro del CCl_4 en su estado electrónico excitado y el carbazol en su estado electrónico fundamental es del orden difusional, luego de ocurrida la transferencia electrónica en la caja del solvente, éste sistema también sería responsable de la formación de los fotoproductos primarios **14** y **15**, si bien en estas condiciones de trabajo donde el sistema presenta un cierto grado de complejidad (excitación probable tanto del CCl_4 como del carbazol), no se puede determinar exactamente qué porcentaje de dichos fotoproducto provendrían de éste proceso de transferencia electrónica fotoinducida o de aquél donde participa el donador (carbazol) en su estado electrónico excitado.

Con la finalidad de determinar el valor de la constante de velocidad de la reacción estudiada (k_{obs}) a partir de los datos experimentales obtenidos (porcentaje de desaparición de la materia prima en función del tiempo) y empleando la metodología antes descripta, se obtuvo la recta que se muestra en la Figura -62.

Como se observa en dicha figura, los valores experimentales se ajustan muy bien a la recta descripta por la expresión [34], lo que nos indica que dicha reacción sigue una cinética de pseudo primer orden, aún en un medio fuertemente ácido. Además, este comportamiento fotoquímico es similar a aquél obtenido cuando se irradió una solución etanólica ácida ($\text{pH}=1$) siendo interesante recordar que la misma solución ácida de **3** en la mezcla CCl_4 - EtOH resultó notablemente estable cuando se la mantuvo en la oscuridad. Empleando el método de cuadrados mínimos se optimizó la recta y a partir del valor de la pendiente se obtuvo el valor de la constante de velocidad de la reacción estudiada (K_{obs}) el que fue igual a $1,56 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

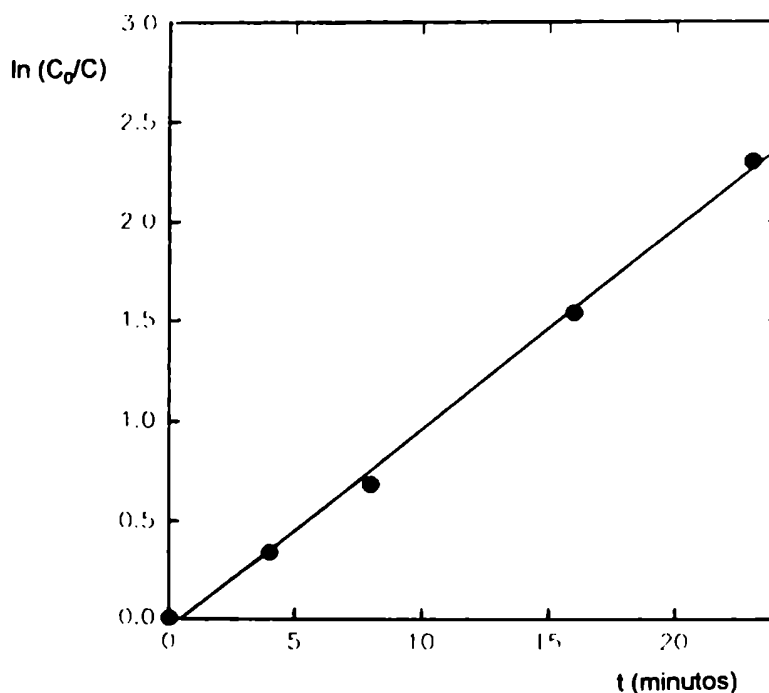


Figura -62. $\ln(C_0/C)$ vs tiempo (t). C : Concentración pocentual de **3** a tiempo t ; C_0 : concentración inicial de **3**. λ_{exc} : 254 nm.

Comparando éste valor con aquel obtenido cuando se llevó a cabo la misma fotorreacción con $\lambda_{exc} = 313$ nm, cuyo valor fue igual a $2,37 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, se concluye que la reacción es más lenta cuando se emplea $\lambda_{exc} = 254$ nm ya que en este caso el CCl_4 absorbe parte de la luz monocromática incidente comportándose éste como un filtro óptico.

Paralelamente se estudió el efecto que presenta la descomposición de la mezcla de CCl_4 -EtOH sobre la reacción de transferencia electrónica fotoinducida que ocurre entre el N-acetil carbazol en su estado electrónico excitado y el CCl_4 en su estado electrónico fundamental. Para ello se preparó una solución etanólica de **1**

de concentración inicial igual a $4,78 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ en presencia de CCl_4 ($9,0 \text{ mol.dm}^{-3}$). Dicha solución fue irradiada bajo atmósfera abierta empleando la metodología descrita para las irradiaciones de **3** (ver parte experimental **E-1**). Se tomaron alícuotas de dicha solución a distintos intervalos de tiempo con el objeto de determinar cuantitativamente por cromatografía gaseosa (CG) el porcentaje de conversión de la materia prima y los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos, confirmándose además en cada caso la naturaleza química de los mismos (CG-EM). Además, sobre dichas alícuotas se determinó el valor del pH (titulación ácido base). La representación gráfica del porcentaje de conversión de **1**, el porcentaje de formación de los fotoproductos y el pH en función de la variable tiempo se muestran en la Figura -63.

Como se observa en dicha figura, la desaparición de N-acetil carbazol (representada por la curva ()) no sigue una cinética de pseudo primer orden, presentando éste un comportamiento similar al observado cuando se estudió la misma reacción, haciendo uso de un banco óptico (λ_{exc} : 313 nm) donde **1** es la única especie química capaz de absorber luz a dicha longitud de onda de excitación. Además, si tenemos en cuenta que, en nuestras condiciones experimentales (λ_{exc} : 254 nm) el CCl_4 presente en la solución irradiada se excita electrónicamente suponiendo una fotodisociación homolítica y que en presencia de EtOH se produce un notable aumento de la acidez en el medio de reacción (representada por la curva ()), dicha acidez iniciaría un proceso oscuro (térmico) hidrolizando a **1**, para formar a partir de él, carbazol. En la misma figura se observa que el porcentaje de formación de **3** (curva ()) crece rápidamente hasta alcanzar una concentración estacionaria (a tiempo mayor que 8 horas). El aumento de **3** en el medio sería consecuencia de la rápida desaparición de **1** debido a la hidrólisis ácida. Además a tiempos mayores que 12 horas, el porcentaje de carbazol comienza a disminuir en

función del tiempo, lo que indicaría que éste, absorbe radiación y desde su estado electrónico excitado también reacciona con el CCl_4 presente.

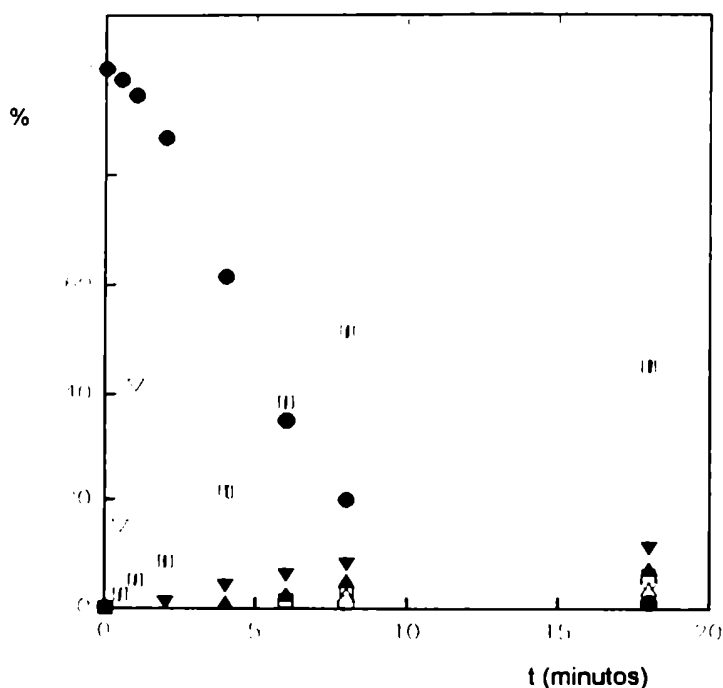


Figura -63. Porcentaje de conversión de **1** y de formación de fotoproductos vs el tiempo para la irradiación de **1** en EtOH ($4,78 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) en presencia de CCl_4 ($9,0 \text{ mol.dm}^{-3}$) (λ_{exc} : 254 nm): (●) **1**, (□) **3**, (▼) **15**, (▲) **14**, (□) **37**, (△) **16**, (○) **38**, (▽) porcentaje de formación de HCl.

Este comportamiento es similar al observado cuando se llevó a cabo la hidrólisis de una solución etanólica de **1** en presencia de HCl en la oscuridad, lo que nos indicaría que **1** es térmicamente inestable en condiciones de alta acidez.

En la Figura -63 se observa que la formación de los fotoproductos **37** y **38** ocurrirían por vías paralelas, resultando ambos fotoproductos estables en las

condiciones de irradiación hasta aproximadamente 18 horas. Sin embargo, teniendo en cuenta que los porcentajes de formación de dichos fotoproductos no son mayores que 5% esto, nos indicaría que el proceso de transferencia electrónica fotoinducida entre **1** en su estado electrónico excitado y el CCl_4 en su estado electrónico fundamental, ocurriría con muy baja eficiencia. Esto se debería al hecho de que la hidrólisis ácida de **1** ocurre rápidamente en las condiciones de trabajo, por lo que dicho proceso térmico competiría eficientemente al consumir la materia prima con el proceso de transferencia electrónica fotoinducida. Además, resulta interesante destacar, como se observa en la Figura -63, que durante la irradiación se forman también los fotoproductos **14** y **15**, por vías paralelas, resultando ambos fotoproductos estables en las condiciones de irradiación.

Cabe agregar que el origen de **15** también se debería al hecho de que, en el medio ácido de reacción, ocurriera la hidrólisis de **37**, produciéndose a partir de él, ácido acético y **15**. Sin embargo, dicho proceso de hidrólisis sería poco eficiente teniendo en cuenta la estabilidad química de **37** en las condiciones de irradiación según se observa en la Figura -63 (curva (□)). Además, se calcularon los valores que resultan de hacer el cociente entre el $\%(\mathbf{3})$ y la suma: $\%(\mathbf{14}) + \%(\mathbf{15})$, para cada una de las soluciones etanólicas irradiadas de **1** y de **3**, a igual tiempo de irradiación (8 horas), siendo dichos valores iguales a 1,9 y 3,9, respectivamente. Dichos valores nos indican que: la formación de **14** y **15** durante la irradiación de la solución etanólica de **1** provienen casi exclusivamente de la reacción del carbazol formado durante dicha irradiación con el CCl_4 presente en la misma ya que el cociente $\%(\mathbf{3}) / (\%(\mathbf{14}) + \%(\mathbf{15}))$ es menor en éste caso (valor igual a 1,9) comparado con el cociente que se obtiene de la irradiación de la solución etanólica de **3** (cuyo valor es igual a 3,9), lo que nos confirma que casi exclusivamente el origen de **14** y **15** obtenidos en la irradiación de **1**, sería la reacción fotoquímica de **3** formado en el medio de reacción con el CCl_4 .

En lo que se refiere a la fotoquímica del carbazol desde el punto de vista preparativo cabe señalar que existen en la literatura solamente una serie de trabajos realizados por Durocher y colaboradores, además del trabajo ya mencionado de Erra-Balsells *et al.* (1) en medio CH_2Cl_2 .

Así, Durocher (98), (99), (100) estudió el efecto del CCl_4 en el comportamiento fotoquímico del carbazol en medios tales como 3-metil pentano y EtOH, además de estudiar el mismo CCl_4 puro. Dicho autor sugirió que el proceso primario de la reacción fotoquímica sería una transferencia electrónica desde el carbazol en su estado electrónico excitado al CCl_4 en su estado electrónico fundamental. Cuando los autores realizaron la reacción fotoquímica en escala preparativa empleando como solvente al CCl_4 o al 3-metil pentano aislaron como fotoproductos al hexacloroetano, N-tricloroetilén carbazol, 1-cloro carbazol y 3-cloro carbazol, con rendimientos químicos que variaban entre 5 y 20%. Cuando el solvente empleado fue el EtOH los fotoproductos mayoritarios aislados de la solución fotolizada fueron el 1-carboetoxi carbazol y el 3-carboetoxi carbazol. Este último resultado fue atribuido por los autores al hecho que durante el proceso secundario de la reacción fotoquímica se formarían los isómeros catiónicos 1-(α,α,α -triclorometil) carbazol y 3-(α,α,α -triclorometil) carbazol, las que en presencia de EtOH se transformarían rápidamente a los ésteres etílicos antes mencionados, no reportándose su aislamiento como tales. Llama la atención que cuando usaron como solvente al CCl_4 o al 3-metil pentano no fueron tampoco aislados como fotoproductos los isómeros 1-(α,α,α -triclorometil) y 3-(α,α,α -triclorometil) carbazoles propuesto conjuntamente con el 1-cloro y el 3-cloro carbazol, ya que en estos casos las soluciones no fueron puestas en contacto con EtOH debiendo por lo tanto ser estables los precursores policlorados de los ésteres obtenidos en dicho medio.

Los resultados obtenidos por los autores no son consistentes con aquéllos que figuran en la literatura ya que como es sabido los α,α,α -trihalometil arilos se

transforman en ésteres etílicos aromáticos (101) (102) en medio etanólico y a pH ~ 8 (temperatura ambiente durante 2 horas) siendo estas condiciones experimentales marcadamente diferentes a aquéllas empleadas por Durocher *et al.* (99), (100).

Resulta aún más sorprendente que al realizar la misma reacción fotoquímica del carbazol en CCl_4 burbujeándole NH_3 a la solución durante la irradiación para neutralizar el medio ácido generado, se aislaron al 1-ciano carbazol y al 3-ciano carbazol como fotoporductos mayoritarios. Dicho resultado fue justificado por los autores con el mismo argumento antes mencionado, formación de intermediarios triclorados.

Cabe destacar que el NH_3 es un mejor donador de electrones que el carbazol por lo que el NH_3 actuaría realmente como una base fuerte descomponiendo al CCl_4 y formándose NH_4Cl .

Al repetir nosotros la irradiación de una solución de carbazol en CCl_4 en presencia de NH_3 (g) empleando la metodología general (ver parte experimental E-16), los controles cromatográficos (ccd y CG) de la solución fotolizada indicaron que no se producía reacción alguna recuperándose la totalidad de la materia prima inalterada. Además, en estas condiciones experimentales el pH de la solución resultó ser igual a 10 u. a., condiciones extremas donde el carbazol puede liberar el protón de la posición 9 (N-H), formándose el anión carbazolilo especie cuya reactividad fotoquímica sería completamente diferente.

Resultados similares se obtuvieron en el presente trabajo de Tesis cuando se irradiaron soluciones de carbazol en mezclas de EtOH-CCl_4 (1:1) en presencia de diferentes bases tales como NaOH, trietilamina y 2,6-lutidina, empleándose la metodología general descrita en la parte experimental E-16.

Además, Durocher *et al.* (103) estudiaron el efecto sobre la emisión fluorescente del carbazol en 3-metil pentano de diversos quenchers, tales como:

CCl_4 , CH_2CBr_2 , CHBr_3 , $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ y tetracloroetileno, tanto en atmósfera inerte como en atmósfera normal (aire).

A partir de los gráficos de Stern-Volmer, los autores calcularon los valores de las constantes de quenching (K_Q) para cada uno de los aceptores de electrones. Dichos valores, expresados como $\ln(K_Q)$, fueron correlacionados con los valores de los potenciales electroquímicos de reducción ($E_{\text{red}}(\text{A})$) de los mismos presentando una dependencia lineal a nuestro criterio "forzada".

El modelo empleado por los autores para justificar sus resultados había sido desarrollado previamente por Plazanet *et al.* (104) y predice que dado un sustrato donador de electrones la constantes de quenching (K_Q) para una serie de aceptores de electrones pueden expresarse como:

$$\ln(K_Q) \propto -[IP_D - AE_A - C - \Delta E_{\text{exc}}] / RT \quad [36]$$

donde IP_D es el potencial de ionización de donador, AE_A es la afinidad electrónica del aceptor, C es la energía culómbica y ΔE_{exc} es la energía del primer estado electrónico excitado singulete del donador. El modelo desarrollado por Plazanet fue propuesto con anterioridad a los modelos desarrollados por Weller-Gibbs (49) y Marcus-Hush (50) (ver ecuaciones [20] y [28], Capítulo II) donde se seleccionaron en una forma matemática más rigurosa las ecuaciones que relacionan los parámetros cinéticos (K_Q , ΔG^\ddagger , $\Delta G^\ddagger(o)$) con parámetros termodinámicos ($\Delta G^0(\text{TE})$) de la reacción estudiada, lográndose así un modelo más ajustado a la realidad.

La aproximación algo "grosera" realizada en el modelo de Plazanet consistió en relacionar linealmente el parámetro cinético (K_Q) con el termodinámico ($\Delta G^0(\text{TE})$), sin tener en cuenta la relación que existe entre éste y la energía de activación (ΔG^\ddagger) asociado al proceso de quencheo. Además, este modelo predice que para cualquier

tipo de quencher empleado el valor teórico de la pendiente de la recta [36] es igual a $1 / 2,303.RT$ (16,78 eV⁻¹ a 298 K).

Es llamativo que Durocher *et al.* no hayan tenido en cuenta la existencia de los modelos más modernos antes mencionados para describir el proceso de quencheo de la emisión fluorescente del carbazol, así como tampoco hayan publicado el valor de la pendiente de la ecuación [36] obtenida a partir de sus resultados experimentales. Esto nos llevó a realizar dicho cálculo empleando los resultados publicados por los autores obteniéndose así un valor de la pendiente igual a 3,24 eV⁻¹, el que es mucho menor que aquél que predice el modelo de Plazanet (16,78 eV⁻¹ a 298 K). Todo esto nos permite concluir que como los resultados obtenidos por Durocher no se ajustan al modelo desarrollado por Plazanet ya que según esto el valor de la pendiente a obtener es completamente diferente, los autores prefirieron no hacer ningún comentario al respecto, usando solo parcialmente dicho modelo. Los autores mencionados nunca estudiaron el efecto que la variación de la concentración del carbazol podría tener tanto en la fotofísica como en la fotoquímica de este sustrato.

El estudio de los aspectos cinéticos de la reacción de transferencia electrónica fotoinducida para el carbazol nos permite concluir que el esquema simplificado de reacción (ver Esquema V) describe satisfactoriamente la fotorreacción que se estudia y los parámetros cinéticos (K_{obs} y ϕ) obtenidos muestran que la reacción fotoquímica sigue una cinética de segundo orden o bien una cinética de pseudo primer orden cuando se trabaja en presencia de un exceso del aceptor de electrones. Además, a partir de dichos parámetros cinéticos se concluye que un aumento de la capacidad oxidante del aceptor de electrones (expresado por el valor del $E_{red}(A)$) produce un aumento de la velocidad de la reacción estudiada, lo que estaría de acuerdo con el mecanismo de reacción propuesto iniciado por una transferencia de electrones fotoinducido.

También, de este estudio cinético se concluye que un aumento en la concentración inicial de **3** (a una concentración fija de CCl_4) produce una notable disminución de la fotorreactividad de **3** debido a que a altas concentraciones de éste se favorece la formación de CTC (y/o agregados) en el estado electrónico fundamental así como la formación del excímero correspondiente desde el estado electrónico excitado. Estos procesos compiten paralelamente con el proceso de transferencia electrónica fotoinducida el que ocurre desde la unidad monomérica electrónicamente excitada. También al variar la capacidad reductora del donador de electrones, reemplazando al H-9 del carbazol por grupos acilo, N-acetil carbazol (**1**) y N-benzoil carbazol (**2**), se produjo una notable disminución de la velocidad de la reacción (Tabla -47) dada la variación de la eficiencia de la transferencia electrónica, estando este resultado de acuerdo con la propuesta de que se trata de reacciones iniciadas por una transferencia electrónica fotoinducida

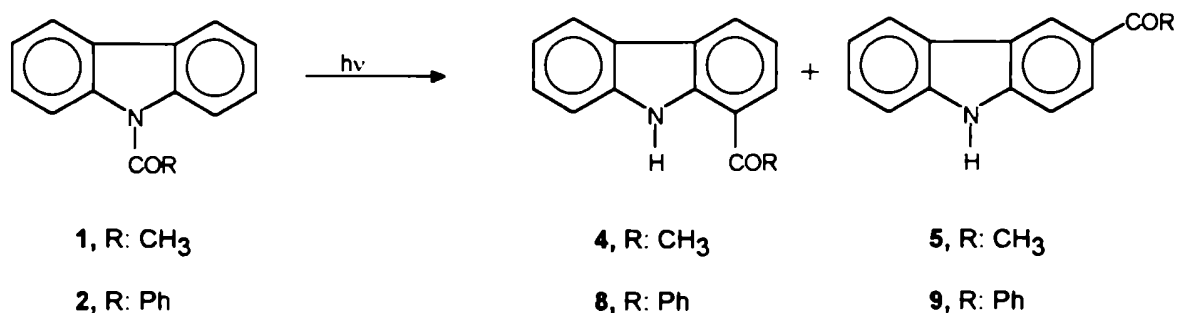
CAPITULO V

REORDENAMIENTO FOTOQUIMICO DE FRIES



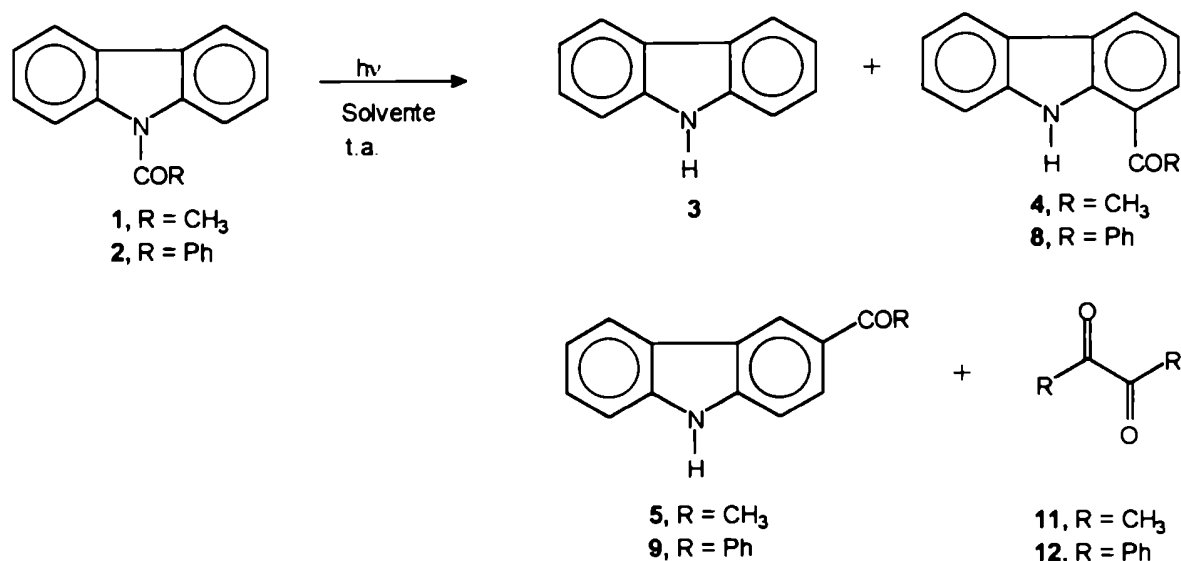
Antecedentes.

Como ya se indicó anteriormente los N-acil carbazoles empleados en éste trabajo de Tesis (N-acetil y N-benzoil carbazol) pueden presentar la ruptura de la unión N-CO (grupo amida) cuando dichos N-acil carbazoles son irradiados en solución y pueblan el estado electrónico excitado fotorreactivo. Esta ruptura fotoquímica seguida por la formación de nuevas uniones σ_{C-CO} entre las especies primarias formadas se conoce como el fotorreordenamiento de Fries (97). En este caso el fotorreordenamiento de Fries es una migración del grupo acilo ($R-CO$; $R = CH_3, Ph$) desde el nitrógeno carbazólico hacia las posiciones *orto* y *para* respecto del heteroátomo en el mismo anillo, obteniéndose así los metil o fenil ceto derivados del carbazol (fotoproductos reordenados). Dicho fotorreordenamiento se muestra en el Esquema VI.



Esquema VI

Si bien ésta es la forma tradicional de representar al fotorreordenamiento de Fries, la ecuación química que realmente representa los resultados experimentales, es la que se muestra en el Esquema VII.



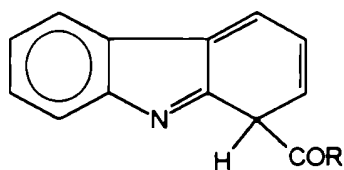
Esquema VII

Los productos obtenidos en la reacción fotoinducida de Fries son similares a aquéllos que se obtienen cuando se lleva a cabo la reacción térmica de Fries (altas temperaturas; catalizadores ácidos: AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 (105), (106), (107)), con la ventaja de que en la fotorreacción de Fries se logra obtener al fotoproducto *orto* sustituido con un rendimiento químico de formación aceptable y bajo condiciones experimentales suaves (temperatura ambiente) (108), (109).

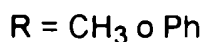
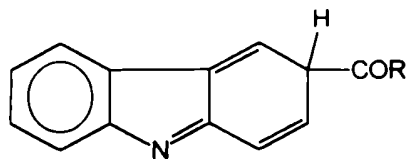
Si bien la reacción de fotorreordenamiento de Fries sobre sustratos que contienen en su estructura al grupo funcional amida ha sido intensamente estudiada (109), (110), (111), (112), (113), (114), (115), (116), aún en la actualidad se discute cual es el mecanismo real de la reacción. Dos mecanismos de reacción han sido propuesto para dicha transformación: 1) mecanismo concertado (117) y 2) mecanismo radicalario (118), (119), (120), (121), (122), con formación simultánea de un par diradical que se recombina eficientemente en la "caja del solvente" tanto para generar materia prima como para dar origen a los fotoproductos reordenados

esperados (isómeros *orto* y *para*). En trabajos recientes (121), (122) se ha propuesto que los radicales formados reaccionan en la caja del solvente para dar los intermediarios de tipo imino-ciclohexadieno (a) y (b), seguida esta etapa de una rearomatización de dichos intermediarios para dar los fotoproductos (isómeros *orto* y *para*).

(a)



(b)



Además, es importante hacer notar que la multiplicidad del estado electrónico excitado fotorreactivo no ha sido aún determinada con precisión. Los resultados obtenidos de experiencias realizadas con quenchers y fotosensibilizadores no son consistentes (97), en particular aquéllos obtenidos cuando se estudió la fotorreacción de Fries empleando como sustratos a los arilésteres. Así Shizuka *et al.* (120) comprobaron que la adición de 1,3-pentadieno a una solución de acetanilida, no afectaba significativamente los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos, quedando a nuestro juicio de esta manera descartado el posible escape de los radicales primarios formados de la caja del solvente, ya que el 1,3-pentadieno actuaría como un atrapante de radicales (scavenger) y no como un fotosensibilizador donador de energía triplete, según fue empleado en esta experiencia por los autores mencionados (120).

Paralelamente, fue estudiado el posible efecto del solvente sobre la reacción de fotorreordenamiento de Fries de ésteres y amidas, variándose la polaridad y la

viscosidad del medio de reacción. De acuerdo a los resultado de Plank *et al.* (123) un aumento de la polaridad del solvente favorece el fotorreordenamiento del benzoato de fenilo, observándose un aumento en el rendimiento de los fotoproductos reordenados (*orto*-hidroxi benzofenona y *para*-hidroxi benzofenona). Sin embargo, estos autores no discuten el efecto del solvente sobre la formación del fenol obtenido también a partir del benzoato de fenilo.

Otros resultados experimentales (124), (125) muestran que los valores de las densidades de spin de los radicales fenóxido formados indicarían que la formación de los isómeros *para* resultaría preferencialmente de la recombinación de los radicales primarios formados en la caja del solvente, además de no presentar el rendimiento químico de formación del isómero *para* una significativa dependencia con la polaridad del solvente, siendo estos resultados consistentes con el mecanismo radicalario (2) antes mencionado. Asimismo, Sander *et al.* (126), (127) estudiaron el efecto de la viscosidad del solvente sobre la reacción de fotorreordenamiento de Fries del acetato de 4-metil fenilo. Los resultados obtenidos mostraron que el rendimiento químico de formación del 4-metil fenol a partir del acetato de 4-metil fenilo disminuye significativamente al aumentar la viscosidad del medio. Además, el efecto del uso de matrices rígidas como medio de reacción (solventes sólidos; por ejemplo: polietileno) sobre la reacción antes mencionada, mostró nuevamente que el 4-metil fenol no se formaba (128). Paralelamente, Shizuka *et al.* (128) estudiaron el efecto del solvente sobre la reacción del fotorreordenamiento de la acetanilida y encontraron que el rendimiento cuántico de la reacción disminuía al aumentar la polaridad del medio mientras que cuando realizaron el mismo estudio sobre el fotorreordenamiento de la N-acetil difenilamina encontraron que los rendimientos cuánticos de formación de los fotoproductos no variaba significativamente con el aumento de la polaridad del solvente (128). Este diferente comportamiento fue atribuido por los autores (128) al hecho de que la

acetanilida en su estado electrónico excitado es capaz de formar puente hidrógeno con solventes heteroatómicos aceptores de hidrógeno, tal como lo es el EtOH, mientras que la N-acetil difenilamina carece de dicha propiedad (carece del NH en su estructura) y por lo tanto el rendimiento químico de la fotorreacción estudiada no es afectada por los solventes empleados que presenten dicha propiedad.

Paralelamente, Shizuka *et al.* (120) estudiaron con mayor detalle el fotorreordenamiento de la acetanilida e informaron que los rendimientos cuánticos de formación de los fotoproductos no se veían afectados cuando se modificaba consecutivamente el tiempo de reacción (encontrándose que los fotoproductos eran fotoestables), la intensidad de la luz incidente (I_0), la concentración inicial de la acetanilida y la concentración de O_2 disuelto en el sistema. Morita *et al.* (129) estudiaron el fotorreordenamiento de Fries del N-acetil carbazol en solución, empleando al ciclohexano y al EtOH como solventes. Por excitación de dichos sistemas con $\lambda_{exc} = 254$ nm observaron que el N-acetil carbazol se consumía para dar 1-acetil y 3-acetil carbazol (fotoproductos reordenados). La fotorreacción fue seguida cualitativamente por ccd y cuantitativamente por espectroscopía UV-visible, y a partir de ésta técnica determinaron los rendimientos cuánticos de formación de los fotoproductos. Cabe agregar que el procedimiento empleado por los autores (129) no sería el óptimo ya que los fotoproductos formados: carbazol, 1-acetil carbazol y 3-acetil carbazol presentan espectros electrónicos de absorción UV similares y superponibles ya que en los tres fotoproductos está presente la misma estructura cromofórica: grupo carbazolilo. Asimismo, los autores informan que la fotorreacción fue independiente del tiempo de irradiación, concentración inicial del N-acetil carbazol, y del oxígeno disuelto en el sistema. Además, sugieren que el estado electrónico fotorreactivo es el singulete ya que cuando adicionaron cantidades crecientes de 1,3-pentadieno como quencher de triplete este no afectó significativamente los rendimientos cuánticos de formación de los fotoproductos. Una

vez más, a nuestro criterio los autores seleccionaron erróneamente al quencher de triplete ya que el 1,3-pentadieno actuaría en realidad como atrapante de radicales (scavengers) así como lo hacen otros alquenos, tales como ciclohexeno, estireno, etc..

Zander (130) estudió la reacción de fotorreordenamiento de Fries del N-(2-naftoil) carbazol en ciclohexano. Los autores informaron que dicho sustrato era fotoestable y que luego de 8 horas de irradiación en atmósfera inerte sólo se observaba un 5% de conversión de la materia prima obteniéndose los fotoproductos esperados, 1-(2-naftoil) carbazol y 3-(2-naftoil) carbazol. Los autores (130) también estudiaron el fotorreordenamiento de Fries del N-acetil y N-(2-naftoil)-5H-benzo[b]carbazol, resultando el N-acetil derivado más fotorreactivo que el N-(2-naftoil) derivado.

Paralelamente, Ghosh *et al.* (131), (132) estudiaron el fotorreordenamiento de los N-aroil carbazoles en solventes polares y no polares, en presencia de I_2 como agente oxidante, excitando los sistemas con $\lambda_{exc} = 254$ nm y con $\lambda_{exc} = 366$ nm. En solventes polares se obtuvieron los fotoproductos esperados (1-aroil y 3-aroil carbazol) cuyos rendimientos químicos de formación variaba con la longitud de onda de excitación empleada, sin haberse detectado fotoproductos con la incorporación de yodo. Cuando se usó benceno (solvente no polar) sólo se obtuvo regioselectivamente el isómero 3-aroil carbazol así como 9H-indolo[3,2,1-de]fenantridin-9-ona. En particular cuando se usó como sustrato el N-(2-iodo-benzoil) carbazol, luego de irradiar una solución metanólica del mismo en presencia de I_2 se obtuvo selectivamente el 9H-indolo[3,2,1-de] fenantridin-9-ona sin observarse la formación de los fotoproductos reordenados.

Paralelamente, Chakrabarty *et al.* (133) estudiaron el fotorreordenamiento de Fries de los N-sulfonil carbazoles y del N-benzoil carbazol, en MeOH y en benceno. Por irradiación de los N-sulfonil carbazoles obtuvieron los fotoproductos

reordenados (1-sulfonil y 3-sulfonil carbazol) con buenos rendimientos químicos de formación de los mismos, no afectándose dichos rendimientos significativamente por el cambio de polaridad del medio así como tampoco con el uso de dos longitudes de onda diferentes ($\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$ y $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$). Experiencias similares fueron realizadas con el N-benzoil carbazol sin obtenerse los fotoproductos esperados (1-benzoil y 3-benzoil carbazol), resultando el N-benzoil carbazol fotoestable en las condiciones de trabajo empleadas por los autores. Estos resultados obtenidos (133) son marcadamente diferentes a aquéllos obtenidos independientemente por Ghosh *et al.* (132). El mecanismo propuesto por Chakrabarty *et al.* (133) es radicalario en la caja del solvente, indicando que la formación de carbazol a partir de los N-sulfonil carbazol estudiados se debería al hecho de que las especies radicalarias primarias formadas en la caja del solvente escapan de la misma difundiendo en el seno de la solución. Sin embargo, no informaron haber detectado ácido sulfónico como fotoproducto de la reacción.

Ghosh *et al.* (132) estudiaron el fotorreordenamiento de Fries del N-benzoil carbazol en solución metanólica y bencénica excitando a dichas soluciones con $\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$. Luego del tratamiento cromatográfico de las soluciones fotolizadas aislaron y caracterizaron el 1-benzoil carbazol, el 3-benzoil carbazol y el carbazol, observando buenos rendimientos cuando el solvente empleado fue MeOH, mientras que cuando se usó benceno sólo se obtuvo 1-benzoil carbazol y carbazol ambos con bajo rendimiento (<10%). También, los mismos autores repitieron las irradiaciones de las soluciones antes mencionadas en presencia de un fotosensibilizador (cetona de Michler: 4,4'-(N,N-dimetil) benzofenona) excitando a ambas soluciones con $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$. Los resultados obtenidos fueron similares a aquéllos obtenidos en ausencia del fotosensibilizador, ya sea con respecto a la distribución de los fotoproductos así como también con respecto a los rendimientos químicos de formación de los mismos. En consecuencia, los autores concluyen de

estas experiencias que el N-benzoil carbazol es fotorreactivo y que la reacción de reordenamiento de Fries del N-benzoil carbazol ocurriría desde su estado electrónico excitado singulete ya que las experiencias fotosensibilizadas no modificaron el porcentaje de conversión ni la distribución de los fotoproductos. Cabe agregar que los resultados obtenidos por Ghosh *et al.* (132) no son coincidentes con aquéllos resultados descritos por Chakrabarty *et al.* (133), ya que este autor informa que el N-benzoil carbazol no es fotorreactivo en sus condiciones de trabajo.

Spillane *et al.* (134) estudiaron el fotorreordenamiento de Fries del fenil sulfamato de sodio en solución etanólica (λ_{exc} : 254 nm) obteniendo cuatro fotoproductos, los que resultaron ser: ácido *o*-amino fenilsulfónico, ácido *m*-amino fenilsulfónico, ácido *p*-amino fenilsulfónico y ácido fenilsulfónico. Estos autores sugieren que el mecanismo para dicha reacción es de tipo radicalario intramolecular ya que no observaron cambio alguno en la distribución de los fotoproductos al aumentar la concentración inicial del fenilsulfamato de sodio ni tampoco modificación de los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos cuando utilizaron atrapantes de radicales (butanotiol). Experiencias de fotosensibilización (benceno, acetofenona, 1,3-pentadieno) de la solución metanólica del fenilsulfamato de sodio mostraron que los fotoproductos reordenados se formarían a partir del estado electrónico excitado del fenilsulfamato de sodio, el que sería triplete.

Paralelamente, Spillane *et al.* (135) analizaron la posible influencia sobre la fotoquímica de los fenilsulfamatos de sodio de sustituyentes con diferente capacidad donora o aceptora de electrones, tales como: metilo, fluor, cloro, bromo y nitro en la posición *para* respecto del grupo sulfámico del fenil sulfamato de sodio. Los resultados obtenidos por los autores muestran que cuando el sustituyente es el metilo los fotoproductos obtenidos son el ácido fenilsulfónico y el ácido 2-amino-5-metil fenilsulfónico, verificándose nuevamente que el estado electrónico excitado fotorreactivo es el triplete (fotosensibilización con benceno y 1,3-pentadieno) y el

mecanismo propuesto para la formación de los fotoproductos es de tipo radicalario intramolecular (uso de butanotiol). Cuando el sustituyente es fluor, cloro o bromo, la reacción de fotorreordenamiento de Fries no ocurre favoreciéndose en estos casos la reacción de fotosolvólisis, obteniéndose exclusivamente el ácido *p*-metoxi fenilsulfónico cuando el sustituyente es fluor, mientras que cuando éste es cloro o bromo se obtienen el ácido *p*-metoxi fenil sulfámico conjuntamente con la *p*-metoxi anilina en relación molar 1:1. Para el caso en que el sustituyente es el grupo nitro, no hay reacción fotoquímica ya que se favorecería un mecanismo de quenching interno causado por el mismo grupo nitro cuando el sustrato se encuentra en el estado electrónico excitado (transferencia de energía intramolecular).

Tsentlovich *et al.* (136) estudiaron la reacción de fotorreordenamiento de Fries del acetato de naftilo empleando técnicas de estado estacionario y de flash fotólisis y el método de CIDNP, con el objeto de estimar los parámetros cinéticos de la reacción fotoquímica. La dependencia que existe entre el rendimiento de formación de productos y la amplitud de polarización (método de CIDNP) en presencia del quencher (piperileno) mostró que el estado electrónico excitado triplete del acetato de naftilo sólo contribuiría en un 10% en la formación de los fotoproductos, los que fueron caracterizados como 2-acetil-1-naftol y 4-acetil-1-naftol. Dichas mediciones se realizaron a 293 K y en diferentes solventes tales como: metil ciclohexano, EtOH y MeOH.

Shizuka *et al.* (137) caracterizaron los transientes formados a partir de la ruptura β del grupo éster del acetato de fenilo por Laser flash fotólisis (λ_{exc} : 266 nm). A la formación de transientes seguiría una migración intramolecular [1,3] y [1,5] de hidrógeno formándose así los fotoproductos reordenados (*o*-hidroxi y *p*-hidroxi acetofenona). En este estudio se determinaron las constantes de velocidad para ambas migraciones de hidrógeno observándose que la migración [1,3] es más rápida que la migración [1,5], siendo éstos resultados contrarios a los esperados si se

tienen en cuenta las reglas de Woodward Hoffman. Asimismo, los autores observaron que las constantes de velocidad de dichas migraciones medidas en solventes polares próticos (EtOH, MeOH) son marcadamente mayores que en metil ciclohexano (aproximadamente 104 veces más rápidas) indicando esto que estaría involucrado un intercambio de hidrógeno entre los intermediarios formados y el solvente.

Fotorreordenamiento de Fries del N-acetil carbazol.

Los primeros estudios en nuestro laboratorio se realizaron irradiando durante 120 minutos una solución bencénica de N-acetil carbazol ($4,78 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³) en atmósfera inerte (Ar) con una lámpara de Hg de alta presión (Super arco de Hg, Ealing Co., 250 W; filtro de interferencia, λ_{max} : 313 nm, paso de banda 5 nm), empleándose la metodología descrita en la parte experimental D-1. Finalizado el período de irradiación, el análisis cromatográfico habitual (ccd, CG, CG-EM) de la solución irradiada indicó que se formaban tres fotoproductos los que resultaron ser: carbazol (3), 1-acetil carbazol (4) y 3-acetil carbazol (5), recuperándose además materia prima 1 inalterada. Los detalles del aislamiento, purificación y caracterización de los fotoproductos formados se indican en la parte experimental D-1. Los fotoproductos obtenidos en estas experiencias serían los esperados para la reacción fotoquímica llamada fotorreordenamiento de Fries (Esquema VII). Los rendimientos de formación de los fotoproductos y la conversión de 1 se presentan en la Tabla -50.

Tabla-50. Irradiación de **1** en solución bencénica ^(a). Fotoproductos obtenidos y eficiencia cuántica de conversión de **1**.

Fotoproductos (%) ^(b)					
Atmósfera	Conversión (%)	$\phi_1^{(c)}$ (u.a.)	3	4	5
Ar	84,0	0,065	19,3	51,0	13,6
Aire	76,0	0,065	19,1	44,4	11,8
O ₂	73,5	0,063	18,9	44,4	10,2

^(a)Concentración inicial de **1**: $4,78 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³; λ_{exc} : 313 nm; temperatura: 298 K; tiempo de irradiación: 120 minutos. ^(b) Calculados por CG a partir de la concentración inicial de **1**. ^(c) Eficiencia cuántica de desaparición de **1**, obtenidas a baja conversión de **1**; I_0 : $1,09 \times 10^{-6}$ einstein/min, actinómetro: ferioxalato de potasio.

Paralelamente, se varió la atmósfera del sistema con el objeto de estudiar cuál sería el efecto del oxígeno sobre la reacción de foto Fries. Para ello se irradiaron simultáneamente dos soluciones bencénicas de **1**, una saturada en oxígeno y la otra bajo atmósfera abierta (aire), con una lámpara de Hg de alta presión (λ_{exc} : 313 nm), empleando la metodología descrita en la parte experimental **D-3**. El análisis cromatográfico habitual (ccd, CG, CG-EM) de las mezclas de reacción mostró que durante la irradiación se formaban los fotoproductos antes mencionados (**3**, **4** y **5**), además de recuperarse materia prima **1** inalterada. Los valores de los rendimientos químicos de formación de productos para ambas experiencias se muestran en la Tabla -50. El porcentaje de conversión de la materia prima **1** en presencia de oxígeno no varió significativamente con respecto a la observada cuando la irradiación se realizó en atmósfera inerte. Por comparación de las experiencias realizadas en las diferentes atmósferas (Ar, aire y O₂) se concluye que la presencia

de oxígeno en el sistema no quenché significativamente al N-acetil carbazol en su estado electrónico excitado fotorreactivo, el que sería singulete (34), debido a que los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos 3, 4 y 5 son similares en las distintas atmósferas antes mencionadas. Estos resultados también estarían de acuerdo con que la formación de los fotoproductos 3, 4 y 5, ocurriría en la caja del solvente, no siendo los mismos formados a través de una reacción radical en cadena donde pudiera participar el oxígeno. El mínimo efecto que la presencia de oxígeno ejerce sobre la reacción de foto Fries quedaría también reflejada, en los valores de las eficiencias cuánticas de desaparición de 1 (ϕ_1), cuyos valores prácticamente constantes se muestran también en la Tabla -50.

Paralelamente se estudio la fotoestabilidad de los productos (4 y 5) obtenidos durante la reacción de fotorreordenamiento de Fries, ya que dichos fotoproductos absorben luz a la longitud de onda de excitación empleada (λ_{exc} : 313 nm) como surge de los espectros electrónicos de absorción UV que se muestran en la Figura -64.

Para ello se prepararon dos soluciones bencénicas una i) de 1-acetil carbazol ($5,0 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³) y la otra ii) de 3-acetil carbazol ($5,0 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³). Dichas soluciones fueron irradiadas paralelamente (λ_{exc} : 313 nm) durante 120 minutos empleando la metodología antes descripta.

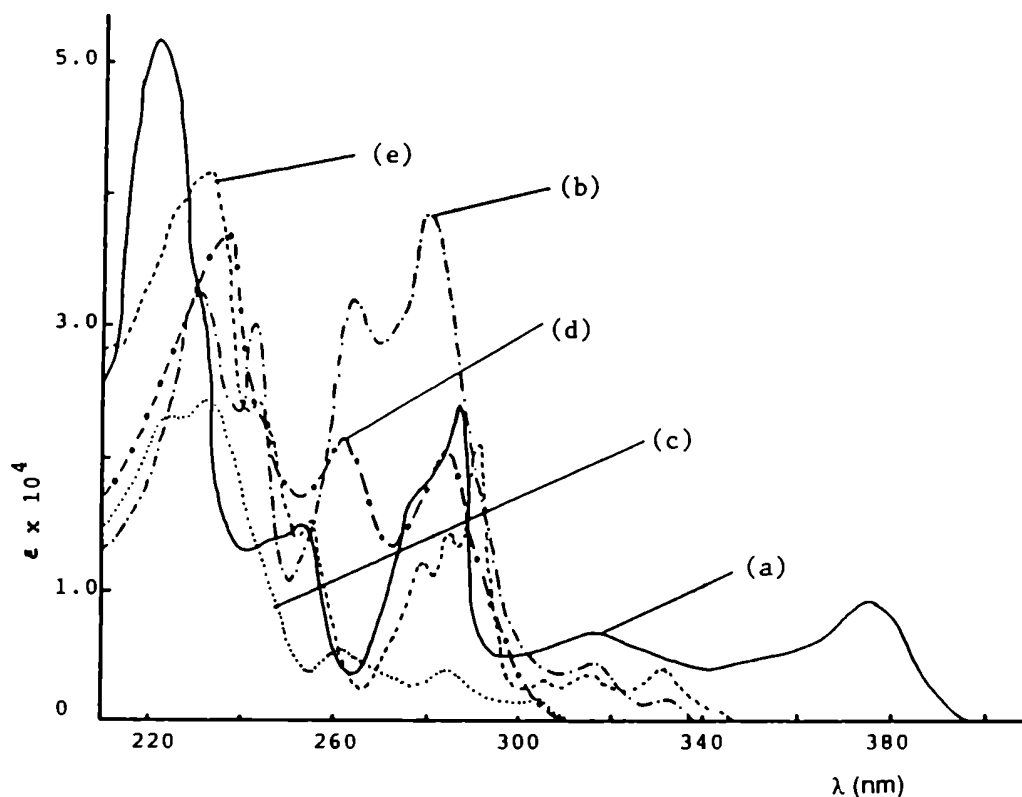


Figura -64. Espectros electrónicos de absorción UV de soluciones etanólicas de: (a) 4; (b) 5; (c) 6; (d) 7 y (e) 3.

Finalizado el período de irradiación y luego del análisis cromatográfico habitual (CG y CG-EM) se observó que en ambas soluciones irradiadas ((i) y (ii)) se recuperaba la materia prima inalterada. De estos resultados se concluye que ambos fotoproductos (4 y 5) son fotoestables en nuestras condiciones experimentales, verificándose además, que dichos fotoproductos no experimentarían ni reacciones de fotorreducción (138), (139), (140) ni de fotoeliminaciones (ruptura α) (141), (142), las que son características de los compuestos carbonílicos (34). La fotoestabilidad del isómero *orto* (4) se debería a la rápida enolización que ocurre cuando éste alcanza su estado electrónico excitado triplete, favoreciéndose dicho proceso por la

formación del puente de hidrógeno intramolecular, tanto en solventes polares como no polares, para luego desactivarse por una vía no emisiva a su estado electrónico fundamental. La fotoestabilidad del isómero *para* (5) se debería a que alcanza también un estado electrónico excitado triplete, quizás de tipo $\pi\pi^*$ de diferente reactividad que el de tipo n,π^* , el que se estabiliza por una total transferencia de carga intramolecular, para luego desactivarse por una vía no emisiva a su estado electrónico fundamental.

Con el objeto de verificar que la multiplicidad del estado electrónico excitado fotorreactivo sería singulete y no triplete, se realizaron experiencias en presencia de un fotosensibilizador (xantona) y de un quencher (tetrametil-diazetina dióxido (TMDD)) ambos clásicamente utilizados para caracterizar estados excitados triplete (34).

En una primera etapa se determinó la energía del estado electrónico excitado triplete del N-acetil carbazol registrando para ello su espectro electrónico de emisión fosforescente a baja temperatura (77 K), excitándose a una solución de **1** ($4,78 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³) en la mezcla de solvente éter etílico-isopentano-etanol (EPA, 5:5:2) con λ_{exc} : 310 nm. A partir del espectro electrónico de emisión fosforescente se determinó que la longitud de onda de emisión fosforescente asociada a la transición (0,0) sería del orden de 415 nm, siendo la energía asociada a dicha transición igual a 68,9 Kcal/mol. Teniendo en cuenta dicho valor se seleccionó a la xantona como fotosensibilizador ya que el valor de la energía de su estado electrónico excitado triplete (E_T) es mayor que el de **1** siendo dicho valor igual a 74,0 Kcal/mol (12). Así, desde el punto de vista termodinámico y energético, sería posible el proceso de transferencia de energía triplete (34) desde la xantona hacia el N-acetil carbazol. La fotosensibilización se llevó a cabo irradiando una solución bencénica de **1** ($4,78 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³), bajo atmósfera inerte (Ar), en presencia de xantona ($4,78 \times 10^{-2}$ mol.dm⁻³)

con una lámpara de Hg de alta presión, lográndose la excitación selectiva del fotosensibilizador con un filtro de interferencia de λ_{max} : 365 nm (paso de banda 5 nm), empleándose la metodología descrita en la parte experimental **D-5**. Finalizado el período de irradiación (75 minutos) y luego del análisis cromatográfico habitual (ccd, CG, CG-EM) de la solución irradiada se comprobó que no había ocurrido reacción alguna, recuperándose la materia prima **1** y el fotosensibilizador (xantona) ambos inalterados. Este resultado nos permite concluir que de ser eficiente la transferencia de energía triplete desde la xantona hacia **1** el hecho de no haberse formado los fotoproductos **3**, **4** y **5**, indicaría que el estado electrónico excitado triplete del N-acetil carbazol no sería fotorreactivo, además de indicarnos que dichos fotoproductos se formarían a partir del estado electrónico excitado singulete de **1**. Experiencias adicionales de tipo flash fotólisis y espectroscopías resueltas en el tiempo que permitieran poner en evidencia la presencia del N-acetil carbazol electrónicamente excitado singulete y/o triplete en el medio de reacción son necesarias para poder corroborar la presente hipótesis.

Paralelamente, se irradió una solución bencénica de **1** en atmósfera inerte (Ar) en presencia de TMDD ($2,0 \times 10^{-2}$ mol.dm⁻³, quencher de triplete) con una lámpara de Hg de alta presión, excitándose selectivamente a **1** con λ_{max} : 313 nm (metodología: parte experimental **D-5**). Finalizado el período de irradiación (20 minutos) y luego del análisis cromatográfico (ccd, CG, CG-EM) habitual se comprobó que se formaban durante la irradiación los fotoproductos **3**, **4** y **5**, además de haberse recuperado parte de la materia prima **1** y todo el quencher (TMDD) inalterados. Los rendimientos químicos de los fotoproductos formados y el porcentaje de conversión de **1** se presentan en la Tabla-51. Cabe agregar que también se llevó a cabo la irradiación de una solución bencénica de **1** en atmósfera inerte, en ausencia del quencher (TMDD), durante 20 minutos, empleando la metodología antes mencionada. Luego del análisis cromatográfico habitual, se observó que durante la irradiación se

formaban los fotoproductos **3**, **4** y **5**, además de haberse recuperado parte de la materia prima **1** inalterada. Los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos y la conversión de **1** se muestran también en la Tabla -51.

Tabla -51. Irradiación de una solución bencénica de **1** en presencia de TMDD (quencher)^(a). Conversión y rendimientos químicos.

Quencher (mol.dm ⁻³)	Conversión (%)	Fotoproductos (%) ^(b)		
		3	4	5
0	26	2,5	15,3	3,4
2,0x10 ⁻²	24	2,8	14,9	3,6

(a) Concentración inicial de **1**: 4,78x10⁻³ mol.dm⁻³; λ_{exc} : 313nm; temperatura:298 K. (b) Calculados por CG a partir de la concentración inicial de **1**.

De los resultados que se muestran en la Tabla -51 se concluye que la presencia del quencher de triplete (TMDD) no afecta significativamente la conversión de la materia prima así como tampoco afecta la distribución de los fotoproductos formados, lo que nos indicaría, una vez más, que el estado electrónico excitado fotorreactivo sería el singulete. Cabe agregar que en esta experiencia el N-acetil carbazol fue utilizado como fotosensibilizador (donor de energía triplete)) frente al TMDD (aceptor de energía triplete) ya que la E_T de **1** (68,9 Kcal / mol) es mayor que la E_T del TMDD (E_T = 54 Kcal / mol).

Paralelamente, se estudió el efecto de la variación de la longitud de onda de excitación sobre la reacción de fotorreordenamiento de Fries. Las longitudes de onda de excitación empleadas para realizar las experiencias fueron 254 y 320 nm, habiéndose seleccionado al EtOH como solvente de reacción debido a que éste no

absorbe a la $\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$, a diferencia del benceno que sí absorbe radiación a dicha longitud de onda. En una primera etapa se irradió una solución etanólica de **1** ($4,78 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) contenida en un erlenmeyer de cuarzo bajo atmósfera inerte (N_2), con una lámpara de Hg de baja presión provista de una camisa refrigerante de cuarzo ($\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$, 200 W) durante 480 minutos, empleando la metodología descrita en la parte experimental D-10. También se irradió otra solución etanólica de **1** ($4,78 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) en atmósfera inerte (N_2) con una lámpara de media presión provista de una camisa refrigerante de vidrio Pyrex ($\lambda_{\text{exc}} > 320 \text{ nm}$), durante 600 minutos, empleando la misma metodología. En el análisis cromatográfico (CG, CG-EM) de ambas soluciones se observó que durante la irradiación de las mismas se formaban los fotoproductos esperados **3**, **4** y **5** además de recuperarse materia prima inalterada. Además, se determinó el parámetro cinético (K_{obs}) de ambas experiencias, empleando la metodología que se describe más adelante en este trabajo de Tesis. Los resultados obtenidos en ambas experiencias se muestran en la Tabla -52.

De los resultados que se muestran en la Tabla -52 se concluye que: la reacción fotoquímica denominada reordenamiento de Fries no muestra una dependencia significativa con el cambio de la longitud de onda de excitación, como queda reflejado en los valores obtenidos para la constante de velocidad de la reacción (K_{obs}). Además, el cambio de λ_{exc} no modifica significativamente la conversión de **1** ni la distribución de los fotoproductos formados (**3**, **4** y **5**), si bien se observa a mayor λ_{exc} una ligera tendencia creciente de todos los parámetros medidos lo que nos indicaría que en ambas experiencias se puebla eficientemente el mismo estado electrónico excitado fotorrectivo que sería el singulete de menor energía (S_1).

Tabla -52. Irradiación de **1** en solución etanólica con diferentes λ_{exc} . Rendimiento químico de formación de fotoproductos, conversión de **1** y parámetro cinético (K_{obs})^(a).

λ_{exc} (nm)	K_{obs} (min ⁻¹)	conversión (%) ^(b)	Fotoproductos(%) ^(b)		
			3	4	5
254	1,25x10 ⁻³	42,5	17,8	15,7	8,9
320	1,37x10 ⁻³	45,1	18,2	17,7	9,2

(a) Concentración inicial de **1**: 4,78x10⁻³ mol.dm⁻³; atmósfera inerte (N₂); temperatura:298 K; tiempo de irradiación: 480 minutos. (b) Valores obtenidos por CG a partir de la concentración inicial de **1**.

Así mismo, se estudió el efecto del aumento de la intensidad de la luz incidente (I_0) sobre la misma reacción. Para ello se irradiaron paralelamente tres soluciones etanólica de **1** (4,78x10⁻³ mol.dm⁻³) en atmósfera inerte, empleando tres lámparas con diferentes valores de I_0 : (i) lámpara de Hg de baja presión (λ_{exc} : 254 nm, I_0 : 1,10x10⁻⁷ einstein/min); (ii) lámpara de Hg de presión media (λ_{exc} : 320 nm, I_0 : 7,39x10⁻⁷ einstein/min); (iii) lámpara de Hg de super arco (λ_{exc} : 313 nm, I_0 : 1,09x10⁻⁶ einstein/min), empleando la metodología antes descrita. Del análisis cromatográfico habitual (CG, CG-EM) se concluye que durante la irradiación de dichas soluciones se formaban los fotoproductos esperados **3**, **4** y **5**, además de recuperarse materia prima **1** inalterada. También, se determinaron los valores de las eficiencias cuánticas de desaparición de **1** (ϕ_1) de los tres sistemas antes mencionados, en condiciones tales que la conversión de **1** no fuera mayor que 10 %, empleando la metodología descrita en la parte experimental D-16. Los valores de las eficiencias cuánticas de desaparición de **1** (ϕ_1) obtenidos para distintos valores de I_0 , se muestran en la Tabla -53.

Tabla -53. Irradiación de **1** en solución etanólica con diferente intensidad lumínica (I_0). Rendimiento químicos de formación de los fotoproductos y eficiencias cuánticas de desaparición de **1** (ϕ_1) y de formación de **4** (ϕ_4) y **5** (ϕ_5).

I_0 (Einsten/min)	λ (nm)	ϕ_1 (u.a.)	ϕ_4 (u.a.)	ϕ_5 (u.a.)
$1,10 \times 10^{-7}$	254	0,061	0,0012	0,0010
$7,39 \times 10^{-7}$	320	0,079	0,0016	0,0013
$1,09 \times 10^{-6}$	313	0,072	0,0014	0,0013

Los resultados que se muestran en dicha tabla nos permite concluir que el aumento de la intensidad de la radiación incidente (I_0) no afecta significativamente a la eficiencia de desaparición de **1** (ϕ_1) así como tampoco a las eficiencias cuánticas de formación de los fotoproductos **4** y **5**, lo que nos indicaría que el proceso de absorción de la luz incidente no sería la etapa determinante de la velocidad del proceso de fotorreordenamiento de Fries (ver etapa 1 del mecanismo propuesto en el Esquema VII), observándose sólo un ligero incremento en los valores medidos paralelo al incremento de la longitud de onda.

Con el objeto de analizar el efecto de la polaridad del solvente sobre la reacción fotoquímica estudiada, se irradiaron soluciones de **1** en diferentes solventes (ciclohexano, benceno, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, AcOEt, THF, EtOH, MeCN, DMF) empleando la metodología descrita en la parte experimental D-1. El análisis cromatográfico (CG, CG-EM) de la mezcla de reacción indicó que se formaban los fotoproductos reordenados **3**, **4** y **5**, además de recuperarse materia prima inalterada. Los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos se muestran en la Tabla -54.

Tabla -54. Irradiación de **1** en diferentes solventes^(a). Rendimiento químico^(b) de los productos obtenidos y parámetro cinético (K_{obs}).

Solvente	$E_T(30)^{(c)}$ (Kcal/mol)	$K_{obs}(x10^{-3})$ (min ⁻¹)	Conversión (%)	Fotoproductos (%) ^(b)		
				3	4	5
Ciclohexano	30,9	16,28	70,5	12,7	49,0	8,6
Benceno	34,3	15,28	72,1	17,5	47,0	7,6
THF	37,4	11,30	57,2	10,5	44,3	8,2
CHCl ₃	39,1	12,20	60,0	10,0	41,9	8,1
CH ₂ Cl ₂	40,7	9,87	53,4	13,0	36,3	4,1
DMF	43,8	8,00	43,1	3,7	35,5	3,9
MeCN	45,6	5,00	31,3	13,0	16,5	1,8
EtOH	51,9	5,87	35,6	15,6	14,2	5,8

(a) Concentración inicial de **1**: $4,78 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³; λ_{exc} : 313 nm; tiempo de irradiación: 75 minutos; temperatura: 298 K. (b) Calculados por CG a partir de la concentración inicial de **1**. (c) Referencia (12).

En dicha tabla los solventes fueron ordenados según la polaridad creciente de los mismos de acuerdo a los valores del parámetro de Reichardt ($E_T(30)$) (12) mostrándose en la misma los valores de las constantes de velocidad de reacción (K_{obs}) obtenidos en cada caso. Una forma adicional de visualizar el posible efecto de la polaridad del solvente sobre la reacción fotoquímica estudiada, consiste en expresar los valores de las K_{obs} obtenidos en los distintos solventes utilizados relativos a la obtenida en el solvente de menor polaridad, siendo éste el ciclohexano. Dicha correlación se muestra a continuación.

Tabla -55. Valores de K_{rel} para las irradiaciones de **1** en diferentes solventes.

Solvente	Ciclohex.	Benceno	THF	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	DMF	MeCN	EtOH
$K_{rel}^{(a)}$	1	1,03	1,44	1,33	1,65	2,04	3,26	2,77

(a) $K_{rel} = K_{obs}(\text{ciclohexano})/K_{obs}(S)$; donde S: solvente.

De acuerdo a como se definió el parámetro K_{rel} se concluye que un aumento de la polaridad del medio produce una disminución de la fotorreactividad de **1** lo que sería atribuible a una estabilización no conducente a la formación de fotoproductos sino posiblemente a la disminución de la energía y estabilización del estado electrónico excitado singulete de **1** en solventes polares, siendo éste aparentemente el estado fotorreactivo. Estos resultados son consistentes con aquéllos obtenidos cuando se estudió el efecto de la polaridad del solvente sobre los espectros electrónicos de absorción y de emisión fluorescente de **1** (corrimientos de Stokes, ver Tabla -1, Capítulo I). Como ya se discutió en el Capítulo I la estabilización del estado electrónico excitado singulete de **1** en un medio de mayor polaridad, favorecería la disipación del exceso de energía por vías emisivas (fluorescencia) y no emisivas (liberación de calor al medio) compitiendo ambas con la etapa de ruptura de la unión N-CO del grupo amida, responsable de la formación de los fotoproductos **3**, **4** y **5**. Además, en la Tabla -55 se observa que los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos reordenados **4** y **5** disminuyen con el aumento de la polaridad del medio ($E_T(30)$), mientras que el rendimiento químico de formación del fotoproducto **3** parecería ser más independiente del mismo. Este hecho se debería a que ciertos solventes empleados (CH₂Cl₂, CHCl₃, MeCN, EtOH) presentan una buena capacidad donora de hidrógeno (α) debiéndose tener en cuenta también esta propiedad y sugiriendo, desde el punto de vista mecanístico, que el carbazol se formarían a partir del radical carbazolilo que abstrae un átomo de

hidrógeno del solvente, siendo dicho proceso más favorable cuando mayor es el α del solvente en cuestión. Con el objeto de estudiar con mayor detalle dicho proceso se realizaron las siguientes experiencias: en una primera etapa se irradiaron paralelamente dos soluciones bencénicas de **1** ($4,78 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³) en atmósfera inerte (Ar) en presencia de: (i) 1,7 mol.dm⁻³ de EtOH y (ii) 0,1 mol.dm⁻³ de 1-dodecil mercaptano, siendo ambos reactivos donores de hidrógeno, empleando la metodología descrita en la parte experimental D-7. Luego del análisis cromatográfico habitual se observó que en ambas experiencias se formaban los fotoproductos **3**, **4** y **5**, además de haberse recuperado materia prima **1** inalterada. Los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos se muestran en la Tabla -56.

Tabla -56. Irradiación de una solución bencénica de **1**^(a) en presencia de EtOH y 1-dodecil mercaptano (RSH). Rendimientos químicos ^(b) de los productos formados.

Donor de hidrógeno	Concentración (mol.dm ⁻³)	Conversión (%)	Fotoproductos (%) ^(b)		
			3	4	5
—	—	72,1	17,5	47,0	7,6
EtOH	1,7	66,6	23,8	35,5	6,2
RSH	0,1	79,0	34,4	35,8	6,3

^(a) Concentración inicial de **1**: $4,78 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³; λ_{exc} : 313 nm; tiempo de irradiación: 75 minutos; temperatura: 298 K. ^(b) Calculados por CG a partir de la concentración inicial de **1**.

Los resultados que se muestran en dicha tabla nos permiten concluir que la presencia de una sustancia capaz de donar hidrógeno (EtOH, $\alpha = 0,86$ (12); 1-dodecil mercaptano, $\alpha = 0,90$ (12)) en un solvente inerte (benceno, $\alpha = 0,00$ (12)) aumenta el rendimiento químico de formación de carbazol a expensas de la

disminución de los rendimientos químicos de los fotoproductos reordenados **4** y **5**. Comparando estos resultados con aquéllos obtenidos previamente (Tabla -55) surge nuevamente que el rendimiento química de formación de **3** no se ve mayormente afectado por un aumento de la polaridad del solvente sino por el hecho de que los solventes (CH_2Cl_2 ($\alpha = 0,13$); MeCN ($\alpha = 0,19$); CHCl_3 ($\alpha = 0,20$)) sean o no buenos donores de hidrógeno, favoreciéndose así la formación de **3** frente a los fotoproductos reordenados **4** y **5**.

Con el objeto de obtener información adicional sobre el mecanismo del reordenamiento fotoquímico de Fries se decidió estudiar el efecto causado al variarse la concentración inicial de **1**, seleccionándose como solventes al EtOH y al CH_2Cl_2 para dichas experiencias. En una primera etapa se irradiaron paralelamente tres soluciones etanólicas de **1** contenidos en erlenmeyers de cuarzo bajo atmósfera abierta (aire), cuyas concentraciones iniciales fueron: (i) $4,78 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$; (ii) $4,78 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$; (iii) $4,78 \times 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$, empleándose la metodología descrita en la parte experimental C-1. Finalizado el período de irradiación y luego del análisis cromatográfico y espectroscópico del crudo de reacción (ccd, CG, CG-EM, RMN- ^1H) se observó que se formaban durante la irradiación los fotoproductos **3**, **4**, **5**, 4-acetil carbazol (**6**) y N,3-diacetil carbazol (**7**), además de haberse recuperado materia prima **1** inalterada. Asimismo, se irradiaron tres soluciones de **1** en diclorometano cuyas concentraciones iniciales de **1** fueron variadas entre $4,78 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ y $4,78 \times 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$, empleando la metodología antes indicada para las soluciones etanólicas de **1**. El análisis cromatográfico habitual de las soluciones irradiadas indicó que también se formaban los fotoproductos **3**, **4**, **5**, **6** y **7** y se recuperaba materia prima **1** inalterada. Los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos así como las conversiones de **1** obtenidas en ambas experiencias se presentan en la Tabla -57.

Tabla -57. Irradiación de soluciones etanólicas y diclorometilénicas de **1**^(a). Efecto de la variación de la concentración inicial de **1**.

[1] (mol.dm ⁻³)	Solvente	Conversión (%)	Fotoproductos (%) ^(b)				
			3	4	5	6	7
4,78x10 ⁻⁴	EtOH	73	11	33	15	10	4
	CH ₂ Cl ₂	72	10	34	14	10	4
4,78x10 ⁻³	EtOH	36	2	19	9	6	—
	CH ₂ Cl ₂	35	1	18	9	7	—
4,78x10 ⁻²	EtOH	40	1	18	12	8	—
	CH ₂ Cl ₂	39	1	18	13	7	—

^(a) λ_{exc} : 254 nm; atmósfera: aire; tiempo de irradiación: 22 horas; temperatura: 298 K. ^(b) Calculados por CG a partir de la concentración inicial de **1**.

De los valores obtenidos en estas experiencias (Tabla -57) se concluye que un aumento de la concentración inicial de **1** produce una disminución significativa de la conversión de N-acetil carbazol, así como también una disminución de los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos antes mencionados. Estos resultados nos indican además que, al aumentar la concentración de **1** ocurriría un proceso que quenchearía al estado electrónico excitado fotorreactivo de **1**, el que competiría eficientemente con la etapa de formación de los fotoproductos.

Dicho quencheo se debería al hecho de que al aumentar la concentración de **1** se favorecería la formación del agregado y/o CTC y/o excímero el que fue caracterizado por espectroscopía de emisión y excitación fluorescente (λ_{exc} : 370 nm; $\lambda_{max}(em)(EtOH)$: 415 nm y $\lambda_{max}(em)(CH_2Cl_2)$: 404 nm, ver páginas 34 y subsiguientes, Capítulo I) así como por espectroscopía electrónica de emisión y excitación

fluorescente de la muestra sólida. Resulta interesante destacar que los resultados obtenidos en este estudio fotoquímico preparativo son consistentes con aquéllos resultados obtenidos al realizar el estudio espectroscópico ya que en ambos casos se ha utilizado el mismo rango dinámico de concentración de N-acetil carbazol. Dichos resultados se muestran en la Tabla -58.

Tabla -58. Resultados espectroscópicos y fotoquímicos preparativos obtenidos para el N-acetil carbazol.

[1] (mol.dm ⁻³)	I _{rel} (M) ^(a) (EtOH)	I _{rel} (E) ^(a) (EtOH)	I _{rel} (M) ^(a) (CH ₂ Cl ₂)	I _{rel} (E) ^(a) (CH ₂ Cl ₂)	Conversión ^(b) (%) (EtOH)	Conversión ^(b) (%) (CH ₂ Cl ₂)
4,78x10 ⁻⁴	43	17	47	23	73	72
2,39x10 ⁻³	2	31	7	25	—	—
4,78x10 ⁻³	1	38	3	26	36	35
9,57x10 ⁻³		47		37		—
4,78x10 ⁻²	--	70	--	50	40	39

(a) Valores de intensidades relativas obtenidos por espectroscopía de emisión fluorescente a partir de soluciones etanólicas y diclorometilénicas de **1**, donde M representa a **1** y E representa al excímero.

(b) Valores obtenidos del estudio fotoquímico preparativo de las soluciones de **1** en EtOH y CH₂Cl₂.

Como se observa en dicha tabla, al aumentar la concentración inicial de **1** se produce una notable disminución de la intensidad relativa de emisión fluorescente de **1** (I_{rel}(M)) así como un aumento simultáneo de la intensidad relativa de emisión fluorescente del excímero (I_{rel}(E)). En consecuencia, si tenemos en cuenta que la conversión de **1** disminuye con el aumento de la concentración inicial de **1** y paralelamente se forma el excímero y/o agregado y/o CTC en el mismo rango dinámico de concentraciones de **1** (ver Tabla -58) se puede concluir que esta

competencia disminuye la fotorreactividad de **1** ya que el excímero formado no sería fotorreactivo no siendo tampoco responsable de la formación de los fotoproductos obtenidos durante la irradiación, siendo los probables procesos de desactivación tanto la emisión fluorescente como la desactivación térmica del mismo.

Con el objeto de mostrar que la formación de los productos obtenidos durante el reordenamiento fotoquímico de Fries ocurre en la caja del solvente, siendo en consecuencia ésta una migración del grupo acetilo de tipo intramolecular, se decidió llevar a cabo una irradiación de **1** en presencia de un atrapante de radicales (scavenger) seleccionándose al ciclohexeno para tal fin. Para ello se irradió una solución bencénica de **1** ($4,78 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³) bajo atmósfera inerte (Ar), en presencia de ciclohexeno (0,01 mol.dm⁻³), empleando la metodología descrita en la parte experimental D-13. Finalizado el período de irradiación y luego del análisis cromatográfico habitual (CG, CG-EM) se observó que durante la irradiación se formaban los fotoproductos **3**, **4** y **5**, además de recuperarse materia prima **1** inalterada. Los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos formados se presentan en la Tabla -59.

De los resultados obtenidos, presentados en dicha tabla, se concluye que la presencia de ciclohexeno no afecta significativamente la conversión de **1** así como tampoco el rendimiento químico de formación de los fotoproductos. Esto nos indicaría que los mismos se formarían por una migración intramolecular del grupo acetilo (CH₃CO) la que ocurriría dentro de la caja del solvente, siendo poco probable por lo tanto que los radicales formados (carbazolilo) reaccionaran con el ciclohexeno presente.

Tabla -59. Irradiación de **1** en presencia de ciclohexeno^(a). Rendimiento químico de los productos obtenidos.

Ciclohexeno (mol.dm ⁻³)	Conversión (%)	Fotoproductos (%) ^(b)		
		3	4	5
—	83,9	19,3	51,0	13,6
0,01	80,4	18,0	49,6	12,8

(a) Concentración inicial de **1**: $4,78 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³; λ_{exc} : 313 nm; atmósfera: Ar; tiempo de irradiación: 120 minutos; Temperatura: 298 K. (b) Calculados por CG a partir de la concentración inicial de **1**.

Este resultado llevó a irradiar una solución bencénica de **1** ($4,78 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³) en presencia de carbazol (0,01 mol.dm⁻³) empleando la metodología descrita en la parte experimental **D-14**. Simultáneamente, se irradió una solución bencénica de **1** en ausencia de carbazol empleando la misma metodología antes mencionada. Luego del análisis cromatográfico habitual se observó que en ambas soluciones fotolizadas se formaban los fotoproductos **3**, **4** y **5** cuyos rendimientos químicos de formación se presentan en la Tabla -60.

Tabla -60. Irradiación de una solución bencénica de **1** en presencia de carbazol^(a). Rendimiento químico de los productos obtenidos.

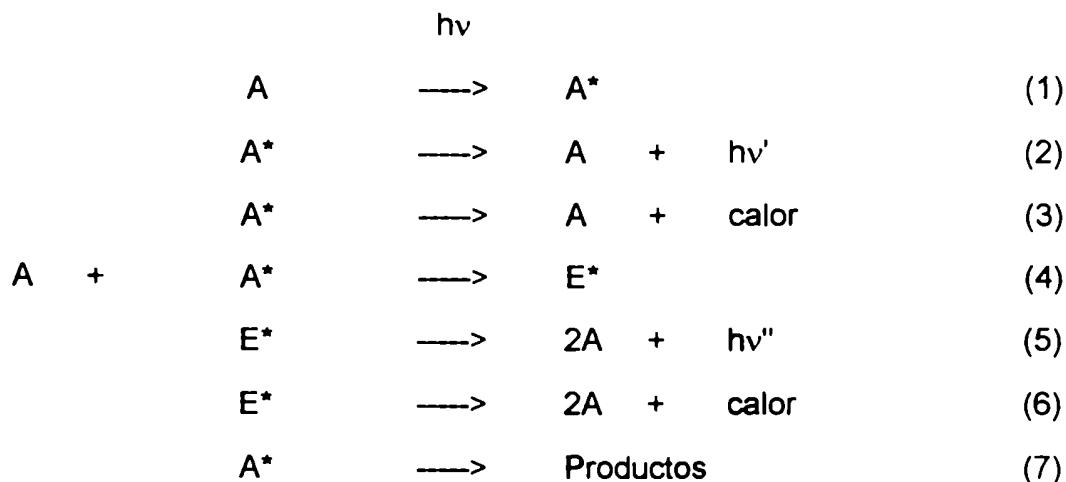
[Carbazol] (mol.dm ⁻³)	Conversión de 1 (%)	Fotoproductos (%) ^(b)		
		3	4	5
—	10,4	4,9	2,9	1,7
0,01	7,0	3,7	1,6	1,6

(a) Concentración de **1**: $4,78 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³; λ_{exc} : 320 nm; atmósfera inerte: Ar; tiempo de irradiación: 80 minutos; temperatura: 298 K. (b) Calculados por CG a partir de la concentración inicial de **1**.

De los resultados obtenidos se concluye que la presencia de carbazol no afecta significativamente la distribución de los fotoproductos de la reacción estudiada, lo que nos indicaría una vez más, que los mismos se formarían dentro de la caja del solvente ya que no se ha observado en estas condiciones experimentales ni la formación de fotoproductos diméricos por ejemplo del tipo bicarbazolilo (2) ni aumento significativo del rendimiento de formación de los productos 1-acetil y 3-acetil carbazol. Cabe agregar que la ligera disminución de la conversión de **1** así como la disminución de los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos se debería a que siendo el carbazol capaz de absorber luz a la longitud de onda de excitación empleada, éste actuaría simplemente como filtro interno en la solución disminuyendo así la intensidad real de la radiación que el N-acetil carbazol recibe en dichas condiciones experimentales.

Aspectos cinéticos del fotorreordenamiento de Fries del N-acetil carbazol.

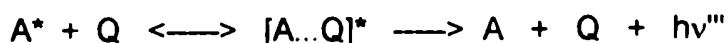
Con el objeto de estudiar los aspectos cinéticos de la reacción denominada fotorreordenamiento de Fries se determinaron experimentalmente los parámetros cinéticos que caracterizan a dicha reacción. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos al realizar el estudio de los aspectos fotofísicos y fotoquímicos preparativos consideramos que puede representarse la misma mediante el siguiente esquema simplificado:



Esquema VIII

donde A* representa al N-acetil carbazol en su estado electrónico excitado y E* representa al excímero. La elección de este esquema presupone que el estado electrónico excitado fotorreactivo es el singulete, no incluyéndose al estado electrónico excitado triplete en el mismo ya que nuestras evidencias experimentales indican que éste estado no contribuiría significativamente a la transformación química observada. Además, en el Esquema VIII se incluyen las etapas de formación del excímero (E*) y de desactivación del mismo (ver etapas (4), (5) y (6), respectivamente) ya que éste fue caracterizado por espectroscopia electrónica de emisión fluorescente (ver Capítulo (I)), no incluyéndose una etapa de formación de productos (E* —> productos) ya que las evidencias experimentales indican que dicho excímero y/o agregado y/o CTC no es fotorreactivo y no contribuiría a la formación de los fotoproductos 3, 4 y 5. La etapa de formación de E* (etapa (4), Esquema VIII) consume materia prima 1 en su estado electrónico excitado fotorreactivo compitiendo dicha etapa con la de formación de los fotoproductos antes mencionados (etapa (7), Esquema VIII) produciendo en consecuencia una notable disminución de la fotoconversión del N-acetil carbazol (Tabla -57).

A nuestro criterio el Esquema VIII es una buena representación del comportamiento fotoquímico del N-acetil carbazol en la mayoría de los solventes empleados (ciclohexano, benceno, THF, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , DMF, MeCN y EtOH). Cabe mencionar que en dicho esquema no se incluye la etapa que describe el quencheo del estado electrónico excitado de **1** por los solventes halogenados (CHCl_3 y CH_2Cl_2) el que se representaría de la siguiente manera:



donde Q representa al quencher, $[\text{A} \cdots \text{Q}]^*$ representa al posible exciplete y A^* representa a **1** en su estado electrónico excitado singulete, ya que no se observó en estos casos la formación de excipletes por la técnica de luminiscencia molecular.

Como puede verse en la Tabla -54, las conversiones de **1** en CHCl_3 y en CH_2Cl_2 así como el rendimiento de formación de productos es del orden de los obtenidos en otros solventes (ciclohexano, benceno, THF) razón por la cual consideramos que el Esquema VIII sigue siendo válido aún en estos medios.

En una primera etapa se determinó como variaba la conversión del N-acetil carbazol y los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos (**3**, **4**, y **5**) en función de la variable tiempo irradiando soluciones de **1** en diferentes solventes (ciclohexano, CH_2Cl_2 , MeCN y EtOH) empleando la misma metodología que la descrita para el estudio de los aspectos cinéticos de la reacción de transferencia electrónica fotoinducida del carbazol (ver páginas 212 y subsiguientes, Capítulo IV). Los resultados obtenidos en estas experiencias se muestran en la Figura -65.

Como puede observarse en dichas figuras, la formación de los fotoproductos **3**, **4** y **5** ocurriría por vías paralelas, resultando dichos fotoproductos estables en las condiciones de irradiación.

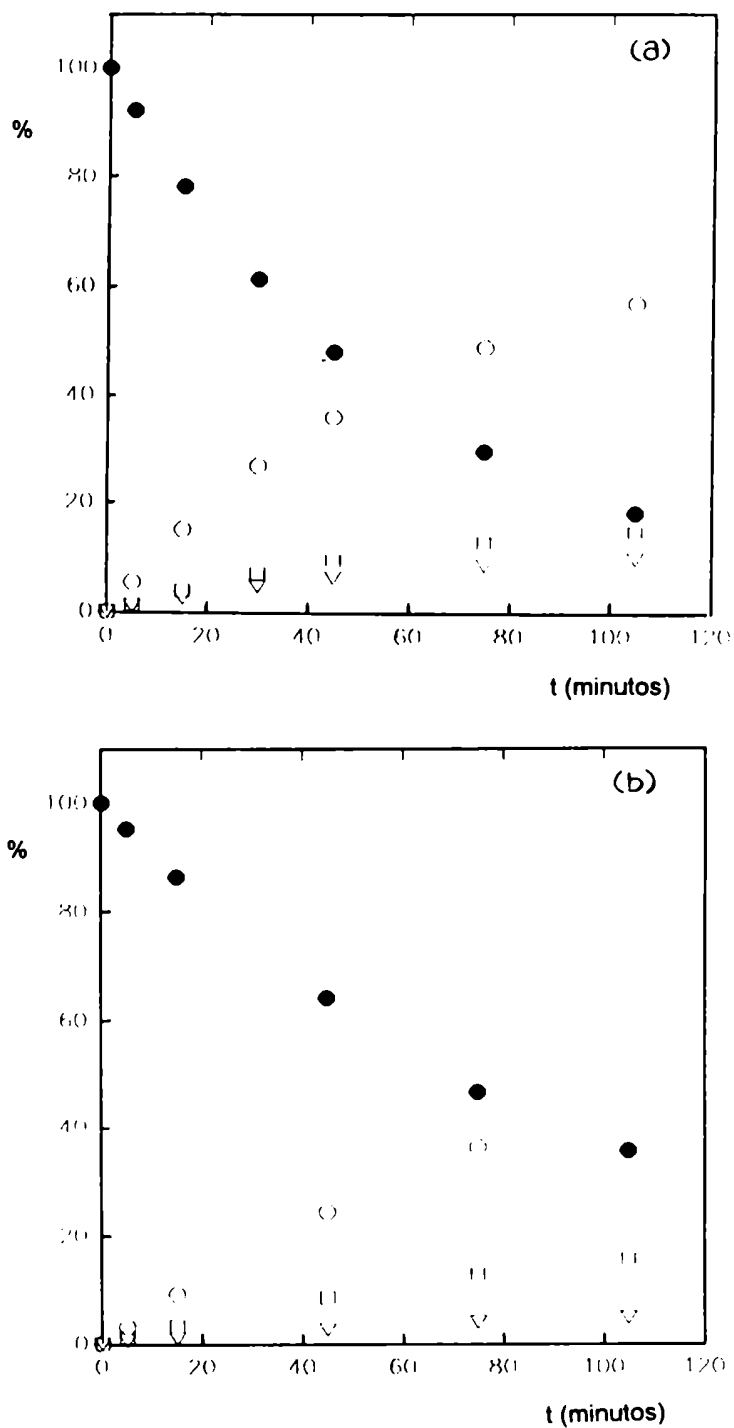


Figura -65((a) y (b)). Irradiación de 1 en diferentes solventes. Representación gráfica de los valores obtenidos para la conversión de 1 y para los porcentajes de formación de los fotoproductos en función del tiempo en: (a) ciclohexano y (b) CH_2Cl_2 . (●) 1, (□) 3, (○) 4, (▽) 5.

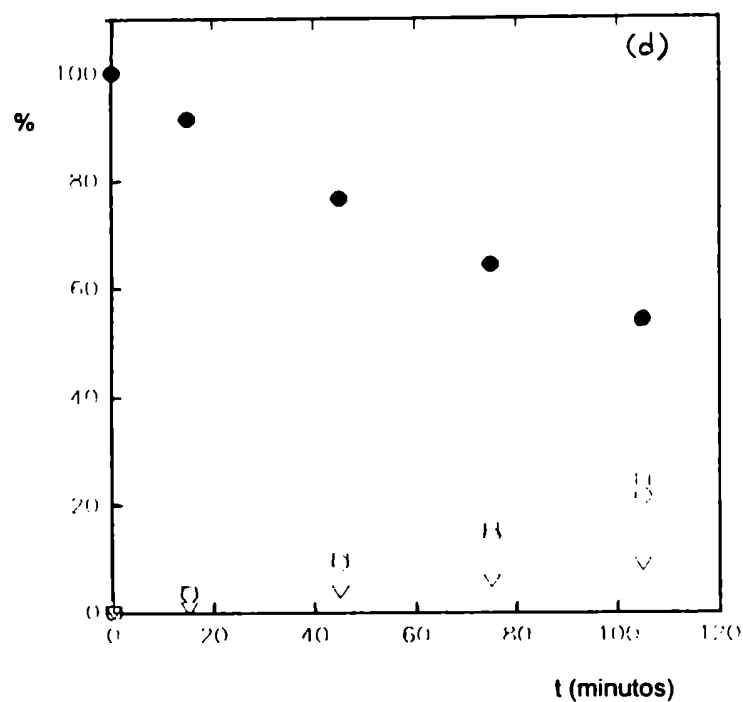
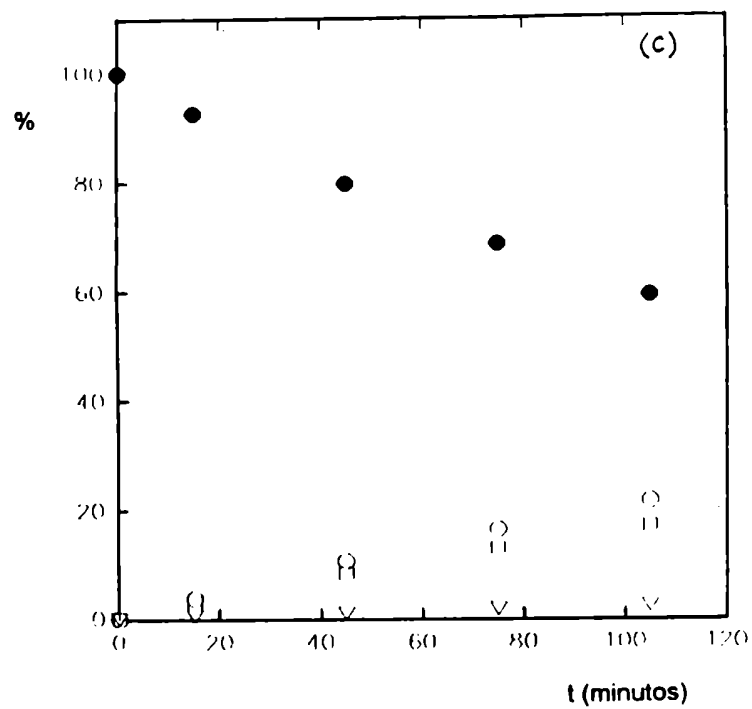


Figura -65 ((c) y (d)). Irradiación de 1 en diferentes solventes. Representación gráfica de los valores obtenidos para la conversión de 1 y para los porcentajes de formación de los fotoproductos en función del tiempo en: (c) MeCN y (d) EtOH. (●) 1, (◻) 3, (○) 4, (▽) 5.

La reacción estudiada estaría descrita por la siguiente expresión matemática: $C = C_0 \cdot \exp(-K_{\text{obs}} \cdot t)$, donde C es la concentración de **1** a tiempo t , C_0 es la concentración inicial de **1** a t_0 y K_{obs} es la constante de la velocidad de reacción a determinar. Además, consideramos que no se formarían intermediarios de reacción estables detectables con los métodos analíticos empleados. La variación de la concentración del N-acetil carbazol con el tiempo sigue una cinética de primer orden. Dicho comportamiento cinético fue verificada cuando se grafico el $\ln(C_0/C)$ vs la variable tiempo para las irradiaciones efectuadas en cada uno de los solventes antes mencionadas (ver Figura (66)).

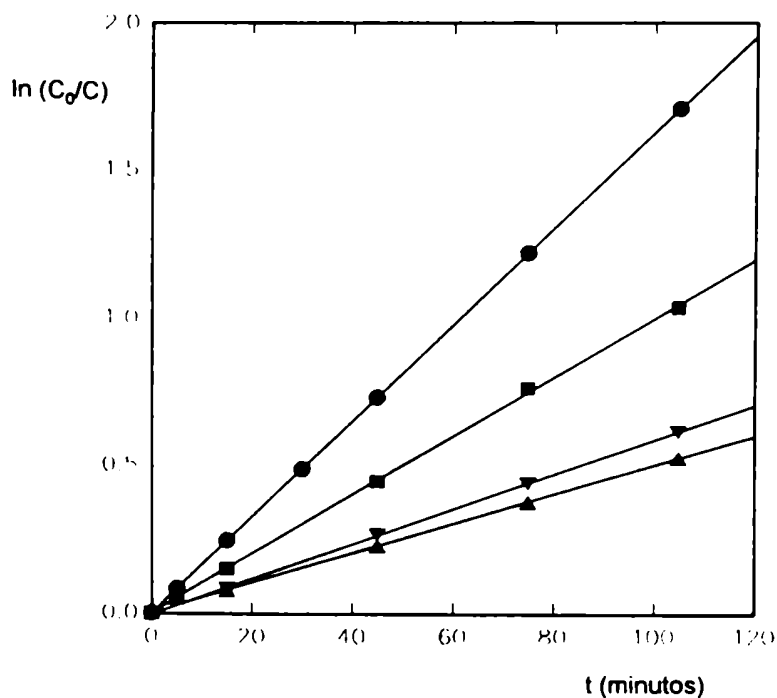


Figura -66. Irradiación de **1** en diferentes solventes: (●) ciclohexano, (■) CH₂Cl₂, (▲) MeCN, (▼) EtOH. Representación gráfica de $\ln(C_0/C)$ vs t .

Por el método de cuadrados mínimos se optimizaron las rectas y a partir del valor de las pendientes de las mismas se obtuvieron los valores de las constantes de velocidad de la reacción (k_{obs}), los que se muestran en la Tabla -61.

Tabla -61. Irradiación de **1** en diferentes solventes^(a). Parámetros cinéticos (K_{obs} y ϕ_p).

Solvente	$E_T(30)$ (Kcal/mol)	K_{obs} (min^{-1})	$\phi_1^{(b)}$ (u.a.)	$\phi_p^{(c)}$ (u.a.)	ϕ_3 (u.a.)	$\phi_4 + \phi_5$ (u.a.)	$R^{(d)}$
Ciclohex.	30,9	$1,63 \times 10^{-2}$	0,137	0,0107	0,0019	0,0088	4,6
CH_2Cl_2	40,7	$9,87 \times 10^{-3}$	0,080	0,0040	0,0010	0,0028	2,8
MeCN	45,6	$5,00 \times 10^{-3}$	0,043	0,0033	0,0013	0,0018	1,4
EtOH	51,9	$5,87 \times 10^{-3}$	0,050	0,0043	0,0019	0,0027	1,3

(a) Concentración inicial de **1**: $4,78 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$; λ_{exc} : 313 nm; temperatura: 298 K. (b) Calculados por CG a partir de la concentración inicial de **1**; I_0 : $1,09 \times 10^{-6} \text{ einstein/min}$; actinómetro: ferrioxalato de potasio; conversión de **1** no mayor que 10%. (c) Calculados a partir de ϕ_1 . (d) Calculado según: $R = (\phi_4 + \phi_5) / \phi_3$.

Paralelamente, se determinaron las eficiencias cuánticas de desaparición de **1** y de formación total de fotoproductos ($\phi_p = \phi_3 + \phi_4 + \phi_5$) por irradiaciones de **1** en los solventes antes mencionados (ver Tabla -61). Como se observa en dicha tabla, los valores de ϕ_1 y ϕ_p disminuyen con el aumento de la polaridad del solvente, siendo dicho comportamiento similar al observado para la constante de velocidad de reacción (K_{obs}) habiéndose ya explicado este efecto del solvente al presentarse la Tabla -54. Cabe agregar que, en particular, la ϕ_p no disminuye proporcionalmente con la disminución de la ϕ_1 , al variar la polaridad del medio. Esto podría explicarse ya que los solventes polares empleados (CH_2Cl_2 , $\alpha = 0,13$; MeCN, $\alpha = 0,19$; EtOH, α

= 0,86 (12)) tienen un cierto carácter donador de hidrógeno favoreciéndose por ello la formación de **3** a expensas de la disminución de la formación de **4** y **5** (comparar los valores de ϕ_3 con $(\phi_4 + \phi_5)$) quedando ésto muy bien reflejado en el cociente R definido como $(\phi_4 + \phi_5) / \phi_3$, (Tabla -61). Cabe agregar que la anómala relación entre ϕ_1 y ϕ_p para el caso en que se utilizó al CH_2Cl_2 como solvente, podría atribuirse a la formación en dicho medio de productos poliméricos coloreados los que no fueron considerados en la etapa analítica del presente trabajo.

Si bien, a modo de ejemplo, sólo se muestran las representaciones gráficas en los cuatro solventes antes mencionados, cabe agregar que también se realizaron los estudios cinéticos determinándose la K_{obs} correspondientes para todos los sistemas estudiados, las que se muestran en la Tabla -54. Resulta interesante mostrar una vez más, a partir de los datos cinéticos obtenidos, que los fotoproductos **4** y **5** se formarían por la migración del grupo CH_3CO dentro de la caja del solvente. Por tal motivo se determinaron las eficiencias cuánticas de formación de estos fotoproductos obtenidos por irradiación de las soluciones de **1** en los solventes antes mencionados (ver Tabla -62).

Como se observa en dicha tabla, los valores calculados del cociente de ϕ_4 a ϕ_5 son poco sensibles al cambio de la polaridad del medio lo que nos indicaría una vez más que la formación de los fotoproductos **4** y **5** es de tipo intramolecular, no habiendo una participación significativa del solvente en la formación de los mismos.

Tabla -62. Irradiaciones de **1** en diferentes solventes^(a). Eficiencia cuántica de formación de los fotoproductos **4** y **5**.

Solvente	$\phi_5^{(b)}$	$\phi_4^{(b)}$	ϕ_4 / ϕ_5
Ciclohexano	0.0074	0.0014	5.2
Benceno	0.0066	0.0011	6.0
THF	0.0048	0.0008	6.0
CHCl ₃	0.0044	0.0008	5.5
CH ₂ Cl ₂	0.0026	0.0005	5.0
DMF	0.0018	0.0003	6.0
MeCN	0.0016	0.0003	6.2
EtOH	0.0017	0.0003	4.9

(a) Concentración inicial de **1**: 4.78×10^{-3} mol.dm⁻³; λ_{exc} : 313 nm; atmósfera inerte (Ar); temperatura: 298 K. (b) Calculados por CG a partir de la eficiencia cuántica de desaparición de **1** (ϕ_1).

Fotorreordenamiento de Fries del N-benzoil carbazol.

Paralelamente, se estudió el fotorreordenamiento de Fries del N-benzoil carbazol irradiando una solución bencénica de dicho sustrato (concentración: 3.69×10^{-3} mol.dm⁻³; lámpara de Hg de alta presión; filtro de interferencia) empleando la metodología descrita en la parte experimental **D-2**.

Completado el período de irradiación, el análisis cromatográfico (ccd, CG, CG-EM) de la solución irradiada indicó que se formaban cuatro fotoproductos diferentes: carbazol (**3**), 1-benzoil carbazol (**8**), 3-benzoil carbazol (**9**) y bibenzoilo (**11**), además de recuperarse materia prima **2** inalterada. Los detalles del aislamiento, purificación

y caracterización de los fotoproductos formados se indican en la parte experimental D-2. Los productos obtenidos en esta experiencia son los esperados desde el punto de vista teórico para el reordenamiento fotoquímico de Fries (ver Esquema VIII). Los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos así como el porcentaje de conversión de **2** se muestran en la Tabla -63.

Tabla -63. Irradiación de **2**^(a) en solución bencénica. Rendimiento químico de los productos obtenidos y eficiencia cuántica de conversión de **2** (ϕ_2).

Atmósfera	Conversión (%)	ϕ_2 ^(b) (u.a.)	Fotoproductos (%) ^(c)			
			3	8	9	11
Ar	42,5	0,034	10,1	22,7	8,4	1,3
Aire	39,8	0,029	11,2	20,4	6,6	1,6
O ₂	40,0	0,029	10,8	19,6	7,1	2,1

(a) Concentración inicial de **2**: $3,69 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³; λ_{exc} : 313 nm; tiempo de irradiación: 135 minutos; temperatura: 298 K. (b) Valores obtenidos experimentalmente a baja conversión de materia prima (5%); I_0 : $1,09 \times 10^{-6}$ einstein / min; actinómetro: ferrioxalato de potasio. (c) Calculados por CG a partir de la concentración inicial de **2**.

Simultáneamente se efectuaron irradiaciones variando la atmósfera del sistema con el objeto de evaluar cuál sería el efecto del oxígeno sobre la reacción estudiada. Por tal motivo se irradiaron en forma paralela dos soluciones bencénicas de **2**, una saturada con O₂ y la otra bajo atmósfera abierta (aire), empleando la metodología antes descripta. En el análisis cromatográfico realizado sobre ambos sistemas se observó que se formaban los fotoproductos **3**, **8**, **9** y **11**, además de recuperarse materia prima inalterada, mostrándose los rendimientos químicos de formación de los mismos en la Tabla -63. Comparando los valores obtenidos para la conversión

de **2** en las diferentes atmósferas (aire y O₂) con respecto a los obtenidos cuando se irradió en atmósfera inerte se concluye que la presencia de oxígeno en el sistema no quenchlea significativamente al N-benzoil carbazol en su estado electrónico fotorreactivo el que sería probablemente singulete (34), ya que los porcentajes de conversión de **2** y los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos son similares en las distintas atmósferas utilizadas. Experiencias adicionales de tipo fluorescencia resulta en el tiempo y flash fotólisis serían necesarias para estudiar el efecto del O₂ sobre el S₁ y el T₁ del N-benzoil carbazol. Además, nuestros resultados estarían de acuerdo con que la formación de los fotoproductos **3**, **8** y **9** ocurriría en la caja del solvente, no siendo los mismos formados a través de una reacción en cadena de la que pudiera participar el oxígeno.

Además, se analizó la fotoestabilidad de los fotoproductos reordenados **8** y **9** formados durante el fotorreordenamiento de **2** ya que ambos pueden absorber luz de la longitud de onda empleada en dicha experiencia (λ_{exc} : 313 nm). Por tal motivo se prepararon sendas soluciones bencénicas de: (i) 1-benzoil carbazol (4,00x10⁻³ mol.dm⁻³) y (ii) de 3-benzoil carbazol (4,00x10⁻³ mol.dm⁻³). Dichas soluciones fueron irradiadas simultáneamente durante 135 minutos bajo atmósfera inerte empleando la metodología antes descrita y luego de completado el período de irradiación, el análisis cromatográfico de los dos sistemas irradiados ((i) y (ii)) mostró que en ambos casos se recuperaba la materia prima inalterada. De estos resultados se concluye que ambos fotoproductos (**8** y **9**) son fotoestables en nuestras condiciones de trabajo, no experimentando ni reacciones de fotorreducción (138) ni de fotoeliminación (141) (142), reacciones estas características de los compuestos carbonílicos (34). La fotoestabilidad de ambos fotoproductos (**8** y **9**) se debería a las razones ya mencionadas cuando se estudió la fotoestabilidad de los fotoproductos reordenados **4** y **5**, obtenidos a partir de la reacción de fotorreordenamiento de Fries

de N-acetil carbazol. Los resultados obtenidos por modelado molecular están de acuerdo con una especial estabilización de la forma enólica derivada para el 1-benzoil carbazol (ver Capítulo VII, Modelado Molecular).

Con el objeto de determinar la multiplicidad del estado electrónico excitado fotorreactivo de **2**, se realizaron experiencias en presencia de un fotosensibilizador (xantona) y de un quencher (TMDD) específicos para estados excitados triplete. De la misma manera que se procedió en el caso del N-acetil carbazol se registró el espectro electrónico de emisión fosforescente del N-benzoil carbazol a baja temperatura (77 K; solvente: éter etílico:isopentano:etanol (EPA; 5:5:2); λ_{exc} : 310 nm). Del espectro electrónico de emisión fosforescente se determinó la $\lambda_{max}(em)$ (0,0) que resultó ser igual a 416 nm y a partir de éste valor se determinó la energía asociada a la transición (0,0) (68,5 Kcal / mol). Por comparación de este valor con la energía del estado electrónico excitado triplete de la xantona (E_T : 74,3 Kcal/mol (12)) surge que resultaría posible el proceso de transferencia de energía triplete (34) desde la xantona hacia el N-benzoil carbazol. La experiencia se realizó por irradiación de una solución bencénica de **2** (concentración: $3,69 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³; atmósfera inerte (Ar)); en presencia de xantona (concentración: $4,78 \times 10^{-2}$ mol.dm⁻³; tiempo de irradiación: 135 minutos), empleando la metodología descrita en la parte experimental D-6. El análisis cromatográfico habitual mostró que no había ocurrido reacción alguna, recuperándose materia prima **2** y el fotosensibilizador (xantona), inalterados. Este resultado nos permite concluir que, suponiendo que la transferencia de energía triplete es eficiente desde la xantona hacia **2**, el hecho de no haberse formado los fotoproductos **3**, **8** y **9**, indicaría que el estado electrónico excitado triplete de **2** no es fotorreactivo, indicándonos además, que dichos fotoproductos se formarían a partir del estado electrónico excitado singulete de **2**.

A continuación se irradió una solución bencénica de **2** ($3,69 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³) en atmósfera inerte (Ar) en presencia de TMDD ($2,0 \times 10^{-2}$ mol.dm⁻³, quencher de triplete) empleando la metodología descrita en la parte experimental **D-6**. Completado el período de irradiación el análisis cromatográfico de la solución irradiada mostró que se formaban durante la irradiación los fotoproductos **3**, **8** y **9**, además de haberse recuperado parte de la materia prima **2** y el quencher (TMDD) inalterados. Cabe agregar que también se llevó a cabo la irradiación de una solución bencénica de **2** en ausencia del quencher, empleando la misma metodología. Los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos y la conversión de la materia prima **2** obtenidos en ambas experiencias se muestran en la Tabla -64.

Tabla -64. Irradiación de una solución bencénica de **2** en presencia de TMDD (quencher)^(a).

Quencher (mol.dm ⁻³)	Conversión (%)	Fotoproducto (%) ^(b)		
		3	8	9
0	42,5	10,1	22,7	8,4
$2,0 \times 10^{-2}$	38,9	9,0	21,8	8,1

(a) Concentración inicial de **2**: $3,69 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³; λ_{exc} : 313 nm; tiempo de irradiación: 135 minutos; temperatura: 298 K. (b) Calculados por CG a partir de la concentración inicial de **2**.

De los resultados que se muestran en dicha tabla se concluye que la presencia del quencher de triplete (TMDD) no afecta significativamente la conversión de la materia prima así como tampoco afecta la distribución de los fotoproductos formados, lo que nos indicaría nuevamente que el estado electrónico excitado fotorreactivo sería singulete. En esta experiencia el N-benzoil carbazol podría actuar

como fotosensibilizador (donor de energía triplete) frente al TMDD (aceptor de energía triplete) cuya E_T : 54 Kcal/mol (12) es menor que la E_T de **2** (68,5 Kcal/mol).

Experiencias adicionales del tipo espectroscopia resuelta en el tiempo y Flash fotólisis son necesarias para confirmar la multiplicidad del estado electrónico excitado.

Paralelamente, se estudiaron los efectos de la variación de la longitud de onda de excitación (λ_{exc}) y de la intensidad lumínica incidente (I_0) sobre la reacción de fotorreordenamiento de Fries de **2**. En una primera etapa se irradió una solución etanólica de **2** ($3,69 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³) en atmósfera inerte (N₂) con una lámpara de Hg de baja presión provista de una camisa refrigerante de cuarzo (λ_{exc} : 254 nm, 150 W) empleando la metodología descrita en la parte experimental D-12. Simultáneamente, otra solución etanólica de **2** de igual concentración que la anterior fue irradiada, bajo atmósfera inerte, con una lámpara de mercurio de presión media pero con una camisa de vidrio Pyrex (λ_{exc} : 320 nm) empleando la misma metodología antes mencionada. Completado el período de irradiación y luego del análisis cromatográfico habitual de ambas soluciones se comprobó que durante la irradiación se formaban los fotoproductos esperados **3**, **8** y **9**, además de haberse recuperado materia prima **2** inalterada. Además, se determinaron los parámetros cinéticos (k_{obs} y ϕ_2) de ambas experiencias, empleando la metodología que se detallará un poco más adelante en esta misma sección. Los resultados obtenidos en dichas experiencias se muestran en la Tabla -65.

De los resultados que se muestran en dicha tabla se concluye que la reacción fotoquímica del reordenamiento de Fries no muestra una dependencia significativa con el cambio de la longitud de onda de excitación, como queda reflejado en los valores obtenidos para las constantes de velocidad de reacción (K_{obs}) y para la eficiencia de desaparición de **2** (ϕ_2).

Tabla -65. Irradiación de **2** en EtOH con diferentes λ_{exc} ^(a). Rendimientos químicos de formación de fotoproductos y parámetros cinéticos (K_{obs} y ϕ_2).

λ_{exc} (nm)	$K_{\text{obs}}(\times 10^{-4})$ (min ⁻¹)	$\phi_2^{(b)}$ (u.a.)	Conversión (%)	Fotoproductos (%) ^(c)		
				3	8	9
254	2,6	0,017	36,0	18,2	7,3	6,1
320	3,0	0,019	38,2	19,1	8,1	6,6

(a) Concentración inicial de **2**: $3,69 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³; atmósfera inerte (Ar); temperatura: 298 K. (b) Valor determinado para una conversión de **2** igual a 5 % por CG; I_0 : $7,39 \times 10^{-7}$ einstein/min; actinómetro: ferrioxalato de potasio. (c) Valores obtenidos por CG a partir de la concentración inicial de **2**.

Asimismo, de los valores obtenidos para la conversión de **2** y de los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos formados (**3**, **8** y **9**) se concluye que un cambio en la longitud de onda de excitación no modifica significativamente dicho valores, lo que nos indicaría que en ambas experiencias se puebla eficientemente el mismo estado electrónico excitado fotorreactivo, observándose como en el caso del N-acetil carbazol, un ligero aumento de estos parámetros con el aumento de la λ utilizada.

Con el objeto de analizar el efecto de la polaridad del solvente sobre la reacción fotoquímica estudiada, se irradiaron paralelamente soluciones de **2** ($3,69 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³) en atmósfera inerte (Ar) en diferentes solventes (benceno, CH₂Cl₂, EtOH) empleando la metodología descrita en la parte experimental D-2. Completado el período de irradiación y luego del análisis cromatográfico habitual (ccd, CG, CG-EM), se comprobó que en las tres experiencias se obtenían los fotoproductos esperados **3**, **8** y **9**, además de haberse recuperado materia prima **2**

inalterada. Los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos así como la conversión de la materia prima **2**, se muestran en la Tabla -66.

Tabla-66. Irradiación de **2** en diferentes solventes^(a). Rendimiento químico de los productos obtenidos y parámetros cinéticos (K_{obs} y ϕ_2).

	Solvente		
	Benceno	CH ₂ Cl ₂	EtOH
K_{obs} ($\times 10^{-3}$) (min ⁻¹)	4,05	0,36	3,06
ϕ_2 (u.a.)	0,026	0,002	0,017
Conversión (%) ^(b)	42,2	4,8	33,9
Fotoproducto (%) ^(b)			
3	6,3	1,0	10,0
Fotoproducto (%) ^(b)			
8	24,8	2,5	23,9
Fotoproducto (%) ^(b)			
9	12,0	1,3	11,5
$E_T(30)$ (Kcal/mol) ^(c)	34,3	40,7	51,9

(a) Concentración inicial de **2**: $3,69 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³; λ_{exc} : 313 nm; tiempo de irradiación: 135 minutos; temperatura: 298 K. (b) Calculados por CG a partir de la concentración inicial de **2**. (c) Tomados de la referencia (12).

En dicho tabla los solventes fueron ordenados según la polaridad creciente de los mismos de acuerdo al parámetro de Reichardt ($E_T(30)$) (12) y en la misma se muestran los valores obtenidos de las constantes de velocidad de reacción (K_{obs}) en los distintos medios. De los resultados obtenidos, se concluye que, al igual que para el N-acetil carbazol, un aumento de la polaridad del medio produce una disminución

de la fotorreactividad del N-benzoil carbazol. Al igual que en el N-acetil carbazol esto sería atribuible a una estabilización no conducente a la formación de fotoproductos sino posiblemente a la disminución de la energía y estabilización del estado electrónico excitado singulete fotorreactivo de **2** en solventes polares, siendo estos resultados consistentes con aquéllos obtenidos cuando se estudió el efecto de la polaridad del solvente sobre los espectros electrónicos de absorción y de emisión fluorescente de **2** (corrimientos de Stokes, ver Tabla -1, Capítulo I). En consecuencia, la estabilización del estado electrónico excitado fotorreactivo de **2** en un medio de mayor polaridad, favorecería que el exceso de energía se disipe por vías emisiva (fluorescencia) y no emisiva (liberación de calor al medio) compitiendo ambas con la etapa de ruptura de la unión N-CO del grupo amida, responsable de la formación de los fotoproductos **3**, **8** y **9**. Al igual que en el caso del N-acetil carbazol, se observa que la formación de los fotoproductos reordenados **8** y **9** resulta casi independiente de la polaridad del medio ya que la relación del rendimiento químico de formación de **8** y **9** ($\%(\mathbf{8}) / \%(\mathbf{9})$) en los tres solventes empleados son similares: 2,1 (benceno); 1,92 (CH_2Cl_2) y 2,08 (EtOH), mientras que la relación de rendimiento químico definida por R: $(\%(\mathbf{8}) + \%(\mathbf{9})) / \%(\mathbf{3})$ disminuye con el aumento de la capacidad donora de hidrógeno (α) del solvente empleado, como queda expresado en los siguientes valores: R (benceno, $\alpha=0,00$): 5,84; R (CH_2Cl_2 , $\alpha=0,13$): 3,80 y R (EtOH, $\alpha=0,86$): 3,50. Por tal motivo se irradió una solución bencénica de **2** ($3,69 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) en atmósfera inerte en presencia de 1-dodecilmercaptano empleando la metodología antes descripta. Completado el período de irradiación y luego del análisis cromatográfico habitual se observó que se formaban los fotoproductos **3** y **8**, cuyos rendimientos químicos de formación se presentan en la Tabla-67.

Tabla-67. Irradiación de una solución bencénica de **2** en presencia de 1-dodecil mercaptano (RSH)^(a). Rendimientos químicos de los productos formados.

Donor de hidrógeno	Concentración (mol.dm ⁻³)	Conversión (%)	Fotoproductos (%) ^(b)		
			3	8	9
—	—	42,2	6,3	24,8	12,0
RSH	0,10	66,3	62,6	4,0	—

^(a) Concentración inicial de **2**: $3,69 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³; λ_{exc} : 313 nm; atmósfera inerte, tiempo de irradiación: 135 minutos; temperatura: 298 K. ^(b) Calculados por CG a partir de la concentración inicial de **2**.

Los resultados obtenidos que se muestran en dicha tabla, nos permiten concluir que la presencia de una sustancia capaz de donar un átomo de hidrógeno (1-dodecilmercaptano) en un solvente inerte (benceno, $\alpha = 0,00$ (12)) aumenta en forma muy clara la conversión de **2** y el rendimiento químico de formación de **3** a expensas de la disminución de los rendimientos químicos de los fotoproductos **8** y **9**. Comparando este resultado con aquéllos que se muestran en la Tabla-66 se concluye una vez más, que el rendimiento químico de formación de **3** no se vería afectado mayormente por un aumento de la polaridad del solvente sino porque éste sea o no buen donador de hidrógeno, favoreciendo así la formación de **3** frente a los fotoproductos **8** y **9**. Cabe agregar que la omisión del porcentaje de formación de **9** en la Tabla-67 se debe a que, en la técnica de monitoreo empleada (CG), el 1-dodecildisulfuro formado (RS-SR) posee igual tiempo de retención que el 3-benzoil carbazol en las condiciones operativas de dicha técnica, imposibilitándose de ésta manera la determinación cuantitativa de formación de **9**. Sin embargo debe quedar claro que **9** se forma durante la irradiación pues fue identificado por ccd mediante el uso de una muestra auténtica (sintetizada por vía térmica (143)). Los valores de R_f

de **9** y de RS-SR son muy diferentes (0,4 y 0,98, respectivamente; solvente de desarrollo (v:v): hexano - AcOEt (7:3)).

Con el objeto de mostrar que la formación de los fotoproductos **8** y **9** ocurriría preferentemente en la caja del solvente por una simple migración intramolecular del grupo acilo (PhCO) se decidió irradiar una solución bencénica de **2** ($3,69 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³) en presencia de N-acetil carbazol ($4,78 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³) empleando la metodología descrita en la parte experimental D-15. El análisis cromatográfico habitual mostró que durante la irradiación de la solución se formaban tanto los fotoproductos reordenados del N-benzoil carbazol (**8** y **9**) como los fotoproductos reordenados del N-acetil carbazol (**4** y **5**) y carbazol, además de recuperarse parte de las materias prima **1** y **2** inalteradas. Los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos se muestran a continuación.

Conversión de 1 (%)	Conversión de 2 (%)	Fotoproductos (%) ^(a)					Tiempo (minutos)
		3	4	5	8	9	
83,3	26,5	14,7	32,1	3,9	12,7	1,5	180

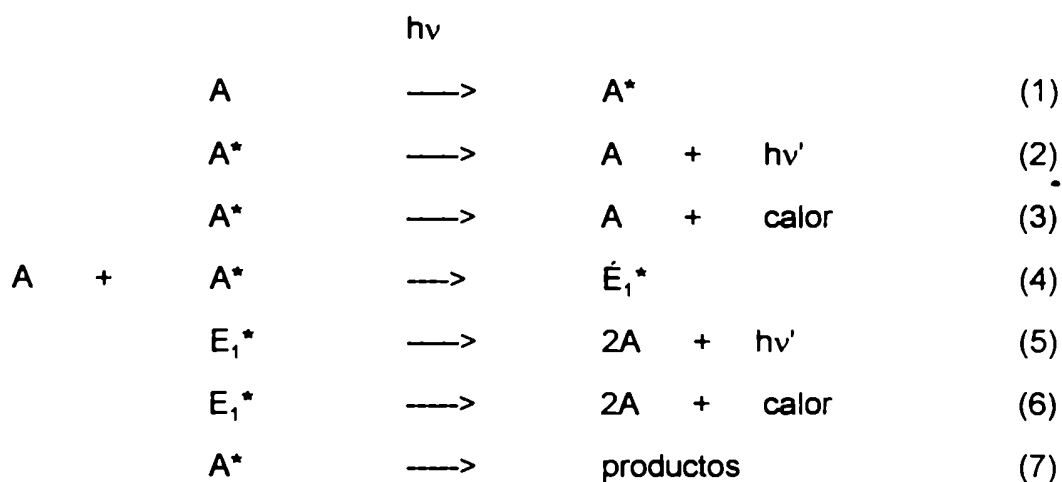
(a) Calculados por CG a partir de la concentración inicial de **1** y **2**, respectivamente.

Si bien en estas experiencias tanto **1** como **2** absorben radiación a la longitud de onda de excitación empleada (313 nm) actuando respectivamente cada sustrato como filtro interno uno del otro respectivamente, resulta interesante destacar que durante la irradiación no se forman los fotoproductos mixtos, o sea que no se obtienen fotoproductos que presentan en la misma estructura carbazólica simultáneamente un grupo acetilo (CH₃CO) y un grupo benzoilo (PhCO), lo que indicaría una vez más, que los fotoproductos reordenados se formarían en la caja del solvente, siendo la migración del grupo acilo principalmente de tipo intramolecular. Además, a partir de los valores de los porcentajes de conversión de **1**

y 2 (comparar 83,3 % conversión de 1 frente a un 26,5 % de conversión de 2) se advierte una vez más que el N-benzoíl carbazol es menos fotorreactivo que el N-acetil carbazol, tal cual surge también de las experiencias realizadas con cada uno de los sustratos en forma independiente.

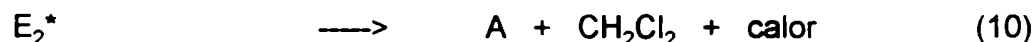
Aspectos cinéticos del fotorreordenamiento de Fries del N-benzoíl carbazol.

También para el N-benzoíl carbazol se estudiaron los aspectos cinéticos del fotorreordenamiento de Fries determinándose experimentalmente los parámetros cinéticos que caracterizan a dicha reacción. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos al estudiar los aspectos fotofísicos y fotoquímicos preparativos de esta reacción consideramos que el mecanismo de la misma puede representarse mediante el siguiente esquema:



Esquema IX

donde A^* representa al N-benzoil carbazol en su estado electrónico excitado y E_1^* representa al excímero. Así como en el caso del N-acetil carbazol, la elección de este esquema presupone que el estado electrónico excitado fotorreactivo es el singulete, no incluyéndose al estado electrónico excitado triplete en el mismo, ya que evidencias experimentales obtenidas indican que este estado no contribuiría significativamente a la transformación química observada. En este caso, nuestros resultados indican que el excímero no contribuiría a la formación de los productos reordenados, pero sí se lo incluye en el esquema presentado, ya que la formación de dicho excímero consume (quenchea) materia prima 1 en su estado electrónico excitado (ver etapa (4)) compitiendo con la etapa (7) que conduce a la formación de los productos reordenados. En consecuencia, para el caso de las irradiaciones efectuadas en benceno y en EtOH, el Esquema IX es una buena representación del comportamiento fotoquímico del N-benzoil carbazol en dichos medios. A diferencia del resultado obtenido para el N-acetil carbazol, donde no se observó por luminiscencia molecular la formación de excípletes en solventes halogenados (CH_2Cl_2 , CHCl_3 y CCl_4), en el caso del N-benzoil carbazol en CH_2Cl_2 la formación del excíplete y su desactivación emisiva y no emisiva debería tenerse en cuenta e incluirse en el Esquema VIII las siguientes etapas adicionales de reacción:



ya que se observó experimentalmente la emisión de un nuevo fluoróforo (E_2^*) a $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 525 \text{ nm}$ (ver Capítulo (I)).

La baja fotorreactividad mostrada por el N-benzoil carbazol en CH_2Cl_2 (baja conversión de materia prima) comparada con aquélla en benceno y EtOH (ver Tabla-

66) podría explicarse teniendo en cuenta que la formación de este exciplete en CH_2Cl_2 competiría con la ruptura de la unión N-CO, siendo esta una vía alternativa de desactivación del N-benzoil carbazol desde su estado electrónico excitado.

En una primera etapa se determinó como variaba la conversión de **2** y los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos **3**, **8** y **9** en función de la variable tiempo por irradiación de soluciones de **2** en diferentes solventes (benceno, CH_2Cl_2 y EtOH) empleando la misma metodología descrita para el N-acetil carbazol (ver página 298). A modo de ejemplo se muestra en la Figura-67 los resultados obtenidos cuando se realizó dicha experiencia en benceno.

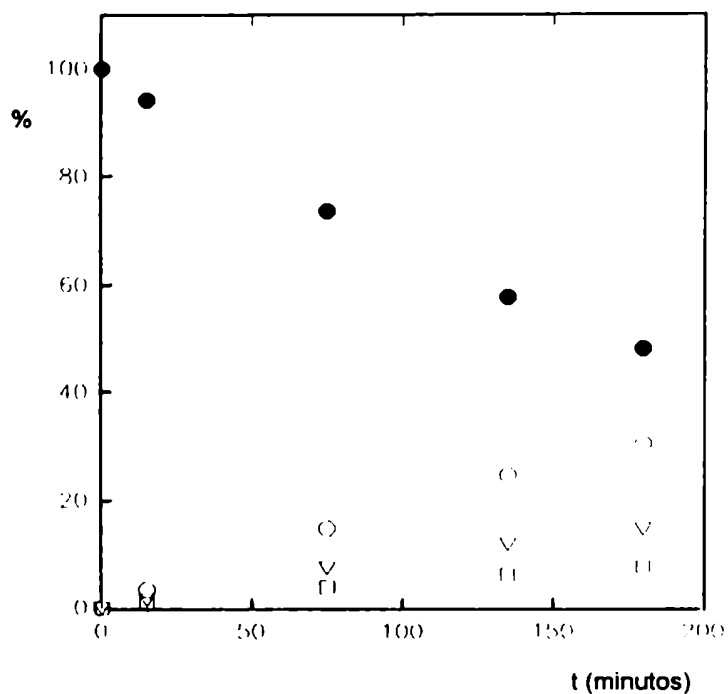


Figura -67. Irradiación de **2** en benceno. Representación gráfica de los valores obtenidos para la conversión de **2** y para los porcentajes de formación de los fotoproductos en función del tiempo. (●) **2**, (▼) **3**, (○) **8** y (◻) **9**.

Como puede observarse en dicha figura, la formación de los fotoproductos **3**, **8** y **9** ocurriría por vías paralelas, resultando dichos fotoproductos estables en las condiciones de irradiación y además no se formarían intermediarios de reacción detectables con los métodos analíticos usados. Conclusiones similares se obtuvieron cuando se analizaron los resultados obtenidos en CH_2Cl_2 y EtOH. La expresión matemática que describe a la dependencia mostrada en la Figura-67, está dada por la ecuación [34] y corresponde a la descripción matemática de una cinética de primer orden siendo éste el orden que sigue el fotorreordenamiento de Fries del N-benzoil carbazol. También se determinaron los valores de las K_{obs} para la reacción fotoquímica estudiada en los tres solventes empleando la misma metodología descrita para el N-acetil carbazol. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla-68.

Tabla-68. Irradiación de **1** y **2** en diferentes solventes. Parámetros cinéticos (K_{obs}) obtenidos.

Solvente	K_{obs} ($\times 10^{-3}$) de 1 (min^{-1})	K_{obs} ($\times 10^{-4}$) de 2 (min^{-1})
Benceno	15,28	40,5
CH_2Cl_2	9,87	3,60
EtOH	5,87	3,00

Los valores de K_{obs} que se muestran en dicha tabla muestran que el N-benzoil carbazol es menos reactivo que el N-acetil carbazol ya que las K_{obs} difieren en un orden de magnitud. La baja fotorreactividad de **2** se debería al hecho que los procesos de desactivación del estado electrónico excitado fotorreactivo de dicho sustrato compiten significativamente con el proceso de ruptura de la unión amida (N-

CO). Si bien la emisión fluorescente de **2** es débil comparada con la del carbazol (ver páginas 60 y subsiguientes, Capítulo (I)), los procesos no emisivos de desactivación del estado electrónico excitado singulete (liberación de calor al medio y cruce intersistemas ($S_1 \longrightarrow T_1$)) serían los responsables de la disminución de la fotorreactividad de **2** frente a **1**. Por tal motivo se registraron simultáneamente los espectros electrónicos de emisión fosforescentes de las soluciones de **1** y **2** ($4,00 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³ en EPA; λ_{exc} : 310 nm) a 77 K con el objeto de determinar las intensidades relativas de emisión fosforescente ($I_{rel}(fosf)$) de dichos sustratos y compararlos entre sí. Los resultados obtenidos en estas experiencias se muestran a continuación:

Sustrato	$I_{rel}(fosf)^{(a)}$ (u.a.)
N-Acetil carbazol	31,7
N-Benzoil carbazol	68,0

(a) Se usó benzofenona como fluoróforo de referencia ($I_{rel}(fosf.) = 60,0$ u. a.)

Estos resultados, conjuntamente con la ya conocida baja emisión fluorescente del N-benzoil carbazol en comparación con el N-acetil carbazol nos sugieren que el estado electrónico excitado triplete de **2** se poblaría con mayor eficiencia que el correspondiente del N-acetil carbazol, no siendo dicho estado electrónico fotorreactivo. Además, si consideramos que la suma de las eficiencias cuánticas de todos los procesos que desactivan el estado electrónico excitado de una dada sustancia es igual a la unidad, quedando representada dicha igualdad por la expresión:

$$1 = \phi_f + \phi_{nf} + \phi_{cs} \cdot \phi_T + \phi_p$$

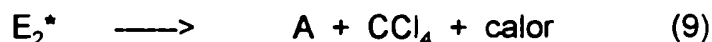
y si la aplicamos para los sistemas estudiados de **1** y **2** resulta que las eficiencias cuánticas no emisivas de los procesos fotofísicos ($\phi_{nf} + \phi_{cs} \cdot \phi_T$) son iguales a 0,87 y 0,77, respectivamente.

Efecto del CCl₄ en el fotorreordenamiento de Fries de los N-acil carbazoles.

Teniendo en cuenta la alta afinidad electrónica del CCl₄ y sabiendo que éste quenchear eficientemente la emisión fluorescente del N-acetil carbazol y el N-benzoil carbazol con valores de K_Q del orden de la velocidad difusional en EtOH a 25 °C (K_Q (**1**) = $1,03 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}$ y K_Q (**2**) = $1,66 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}$) se decidió estudiar en particular cuál sería el efecto del CCl₄ sobre la reacción de fotorreordenamiento de Fries para **1** y **2**.

En una primera etapa se irradió una solución de **1** en CCl₄ ($4,78 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; atmósfera inerte (Ar); tiempo de irradiación: 75 minutos) empleando la metodología descrita en la parte experimental D-2. Completado el período de irradiación y luego del análisis cromatográfico habitual (ccd, CG, CG-EM) se observó que durante la irradiación se formaban los fotoproductos **4** (9,7 %), **5** (>1 %) y **37** (1,2 %), además de recuperarse materia prima **1** (81,9 %) inalterada. Por comparación de los resultados obtenidos en esta experiencias con aquéllos obtenidos por irradiación de **1** en diferentes solventes (ver Tabla-54) se concluye que la reacción es más lenta en CCl₄ que en cualquiera de los otros solventes empleados ya que a igual tiempo de irradiación (75 minutos) la conversión de **1** en CCl₄ es igual a 10,9 %, mientras que la conversión de **1** en ciclohexano y en EtOH es 70,51 % y 35,6 %, respectivamente. Este resultado sería atribuible al hecho que el estado electrónico excitado singulete de **1** es quencheado eficientemente por el CCl₄, proceso éste que competiría con la

ruptura de la unión N-CO como otra vía alternativa de desactivación del N-acetil carbazol electrónicamente excitado. Por tal motivo, en el Esquema IX debería agregarse, para las reacciones estudiadas en CCl_4 , las siguientes etapas:



donde E_2^* representa en (8) al excíplete que se formaría durante el proceso de quenching indicándose en (9) su desactivación no emisiva, no incluyéndose la etapa de desactivación emisiva (fluorescencia) de E_2^* ya que experimentalmente no se detectó ninguna nueva señal de emisión fluorescente mediante la técnica empleada (luminiscencia molecular en estado estacionario).

Resulta interesante destacar además que durante la irradiación de **1** en CCl_4 no se formó carbazol como fotoproducto detectable de la reacción. Esto nos indicaría que de formarse el radical carbazolilo durante la irradiación éste sólo produce carbazol cuando el solvente empleado posee hidrógeno en su estructura (ver Tabla-54, comparar los resultados obtenidos en CCl_4 con aquéllos obtenidos cuando se emplearon otros solventes). Además, debemos tener en cuenta que este experimento también sugeriría que de formarse el radical carbazolilo éste no difundiría fácilmente en el seno de la solución ya que en nuestras condiciones experimentales no fueron detectados fotoproductos diméricos, del tipo: bis carbazolilo (1), (2). También sugiere éste resultado que quizás el radical carbazolilo realmente no se forma en cantidades importantes como para salir de la caja del solvente y difundir en el seno de la solución.

Con respecto a los fotoproductos obtenidos, se observa en este experimento que además de formarse los fotoproductos reordenados **4** y **5**, también se forma el 3-cloro-N-acetil carbazol (**37**), lo que nos sugeriría que paralelamente al

fotorreordenamiento estaría operando el proceso de transferencia electrónica fotoinducida desde **1**, en su estado electrónico excitado, al CCl_4 en su estado electrónico fundamental. Este resultado estaría de acuerdo con el hecho de que el catión-radical del N-acetil carbazol fue caracterizado por su espectro electrónico de absorción UV resuelto en el tiempo ($\lambda_{\text{max}}(\text{abs}) = 500 \text{ nm}$, $\tau = 15,19 \text{ nseg}$, ver Figura - 70 en la parte experimental **G-10**) cuando se excitó electrónicamente una solución de **1** en CCl_4 ($5,20 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$) empleándose la técnica de *Laser Flash Photolysis*.

Paralelamente se determinaron los parámetros cinéticos (k_{obs} y ϕ_1) para la irradiación de **1** en CCl_4 empleando la metodología antes descripta (ver página 303 y subsiguientes) obteniéndose una K_{obs} que corresponde a una cinética de primer orden con un valor igual a $4,88 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, determinándose además un valor de $\phi_1 = 0,0127 \text{ u. a.}$ para una conversión de **1** igual a 10,9 % (I_0 : $1,09 \times 10^{-6} \text{ einstein / min}$, λ_{exc} : 313 nm, actinómetro: ferrioxalato de potasio). Por comparación de estos valores obtenidos con aquéllos presentados en la Tabla-61 se concluye una vez más, que la reacción fotoquímica de **1** en CCl_4 es más lenta que en los otros solventes (ciclohexano, CH_2Cl_2 , MeCN y EtOH) debiéndose ésto probablemente a que la interacción electrónica que existe entre **1** en su estado electrónico excitado y el CCl_4 favorecería la disipación del exceso de energía que posee **1** por vías alternativas y paralelas tales como: (i) cruzamiento intersistemas ($S_1 \rightarrow T_1$) por efecto de átomo pesado debida a la presencia de CCl_4 (34), (ii) formación de excípletes y/o transferencia electrónica fotoinducida y (iii) desactivación por emisión de energía térmica al medio.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos por irradiación de **1** en CCl_4 , se decidió estudiar la reacción de fotorreordenamiento de Fries en presencia de CCl_4 en solventes de diferente polaridad tales como benceno, MeCN y EtOH variándose la concentración inicial de CCl_4 con el objeto de analizar si un aumento de la polaridad del medio producía un cambio de mecanismo de reacción, es decir, que se

favoreciera el mecanismo de transferencia electrónica fotoinducida entre **1** en su estado electrónico excitado y el CCl_4 , a expensas del mecanismo de fotorreordenamiento de Fries.

En una primera etapa se irradiaron simultáneamente, en atmósfera inerte, durante 75 minutos, una serie de soluciones bencénicas de **1** ($4,78 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) en presencia de CCl_4 , variándose la concentración inicial de éste entre $4,85 \times 10^{-2}$ y $5,024 \text{ mol.dm}^{-3}$, siguiendo la metodología descrita en la parte experimental F-4. Completado el período de irradiación y luego del análisis cromatográfico habitual (ccd, CG, CG-EM) se observó que se formaban durante la irradiación los fotoproductos **3**, **4**, **5** y **37**, además de recuperarse materia prima **1** inalterada. Los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos y la conversión de **1** se muestran en la Tabla -69.

Paralelamente se irradió una solución de **1** en MeCN ($4,78 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) en presencia de CCl_4 ($5,024 \text{ mol.dm}^{-3}$) empleando la metodología descrita en la parte experimental F-5. Luego del análisis cromatográfico habitual se observó que durante la irradiación se formaban los fotoproductos **3**, **4**, **5** y **37**, además de recuperarse materia prima **1** inalterada. Los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos y la conversión de **1** se presentan en la Tabla -69. En la misma tabla se presentan también los valores de los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos **3** y **37** y los porcentajes de conversión de **1** obtenidos por irradiación paralela de dos soluciones etanólicas de **1** ($4,78 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) en presencia de CCl_4 ($1,024$ y $5,024 \text{ mol.dm}^{-3}$, respectivamente) empleando la metodología descrita en la parte experimental F-4.

De los resultados que se muestran en dicha tabla se concluye que al irradiar paralelamente soluciones bencénicas de **1** (solvente no polar) en presencia de CCl_4 la eficiencia cuántica de desaparición de **1** disminuye notoriamente con el aumento de la concentración inicial de CCl_4 , así como también se observa el mismo

comportamiento al analizar los porcentajes de formación de los fotoproductos reordenados **4** y **5**.

Tabla-69. Irradiación de **1** en diferentes solventes en presencia de CCl_4 ^(a).

Solvente	Fotoproductos (%) ^(b)							pH
	CCl_4 (mol.dm ⁻³)	Conversión (%)	$\phi_1^{(c)}$ (u.a.)	3	4	5	37	
Benceno	---	70,5	0,134	17,5	47,0	7,6	---	neutro
Benceno	0,048	65,3	0,044	11,8	49,2	7,3		neutro
Benceno	0,502	50,0	0,034	4,6	44,2	7,8		neutro
Benceno	1,024	38,2	0,037	2,6	23,5	5,6	0,1	6
Benceno	5,024	33,3	0,019	1,6	27,9	>0,1	0,4	5
MeCN		31,3	0,043	3,7	35,5	3,9		neutro
MeCN	5,024	10,7	0,007	0,6	2,4	>0,1	4,5	1
EtOH		35,6	0,050	15,6	14,2	5,8		neutro
EtOH	1,024	10,0	0,055	1,2			8,5	2
EtOH ^(d)	5,024	12,0	0,066	1,4	---	---	10,3	2

^(a) Concentración inicial de **1**: $4,78 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³; λ_{exc} : 313 nm; tiempo de irradiación: 75 minutos; atmósfera inerte (Ar); temperatura: 298 K. ^(b) Calculados por CG a partir de la concentración inicial de **1**. ^(c) Eficiencia cuántica de desaparición de **1** para una conversión de 19 %, $I_0 = 1,09 \times 10^{-6}$ einstein/min, actinómetro: ferrioxalato de potasio. ^(d) Tiempo de irradiación: 17 minutos.

Estos resultados nos sugerirían, una vez más, que un proceso de quencheo del estado electrónico excitado fotorreactivo de **1** por el CCl_4 sería responsable de dicho comportamiento. Además, en la misma tabla se observa que para los sistemas

irradiados en benceno- CCl_4 , cuando la concentración de CCl_4 es igual o mayor que $1,024 \text{ mol.dm}^{-3}$ se detecta la formación de 3-cloro-N-acetil carbazol (**37**), lo que nos indicaría que un proceso de transferencia electrónica fotoinducida ocurriría paralelamente al fotorreordenamiento de Fries. Sin embargo dicho proceso no se vería altamente favorecido frente al fotorreordenamiento de Fries ya que durante estas experiencias no se detectó un cambio significativo del pH (ver Tabla -69) ni tampoco se observó la presencia de cantidades importantes de ión cloruro (ensayo: $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3/\text{EtOH}$). Estos resultados nos sugerirían que un medio de reacción no polar como el que provee el benceno, no sería capaz de estabilizar por solvatación las especies iónicas a formarse (catión-radical de **1** y iones Cl^-) durante dicho proceso, por lo que ocurriría preferentemente un proceso de transferencia electrónica de tipo reversible dentro de la caja del solvente, razón por la cual el porcentaje de formación de **37** no es importante. Resultados similares se obtuvieron cuando se irradió **1** en CCl_4 puro, y empleando a éste como quencher en un solvente no polar, siendo nuevamente el porcentaje de formación de **37** poco importante.

Cuando se fijó la concentración inicial de CCl_4 ($5,024 \text{ mol.dm}^{-3}$) y se varió la naturaleza del solvente en función de su polaridad según el parámetro de Reichardt ($E_T(30)$, benceno (34,5), MeCN (45,6), EtOH (51,9)) se observó una variación significativa de los porcentajes relativos de formación de los fotoproductos **3**, **4**, **5** y **37** (ver Tabla-69) lo que nos indicaría que ambos mecanismos, transferencia electrónica fotoinducida y fotorreordenamiento de Fries, son operativos y el hecho que prevalezca uno sobre el otro, depende marcadamente de la polaridad del medio. Es así que cuando se emplea al EtOH como solvente el mecanismo de reacción predominante sería el proceso de transferencia electrónica fotoinducida, anulándose completamente el fotorreordenamiento de Fries, ya que los fotoproductos **4** y **5** no fueron detectados (ver Tabla-69) durante la irradiación de **1**. Esta propuesta mecanística quedaría avalada por el hecho que durante la irradiación de **1** en la

mezcla EtOH-CCl₄ mencionada se alcanzó un valor de pH ácido, se detectó la presencia de iones cloruros, se caracterizó el catión-radical de **1** ($\lambda_{\text{max}}(\text{abs}) = 500$ nm, $\tau = 15.13$ nseg) en las mismas condiciones experimentales por la técnica de *Laser Flash Photolysis* y se formó como fotoproducto mayoritario el 3-cloro-N-acetil carbazol (**37**). Cabe agregar que en este caso, el pH alcanzado durante la irradiación es suficientemente ácido como para que se inicie paralelamente la hidrólisis de **1**, proceso éste ya discutido (ver páginas 245 y subsiguientes. Capítulo IV), motivo por el cual también se forma **3** conjuntamente con **37** (ver Tabla-69).

El comportamiento fotoquímico que presenta una solución de **1** en presencia de CCl₄ en solventes de diferente polaridad (benceno, CCl₄, MeCN, EtOH) quedaría representado al graficar simultáneamente las eficiencias cuánticas de: desaparición de **1** (ϕ_1); de formación de **37** (ϕ_{17}) y de formación de **3**, **4** y **5** (ϕ_R) en función del parámetro de Reichardt ($E_T(30)$) que indica la polaridad del medio de reacción, tal como se muestra en la Figura-68.

Como se observa en dicha figura la eficiencia cuántica de formación de los fotoproductos reordenados **4** y **5** (ϕ_R) disminuye marcadamente con el cambio de la polaridad del medio, mientras que la eficiencia cuántica de formación de **37** (ϕ_{37}) aumenta significativamente con el aumento de la polaridad del medio. Este resultado nos indica nuevamente que dos mecanismos paralelos (transferencia electrónica fotoinducida y fotorreordenamiento de Fries) ocurren durante la irradiación de **1** en presencia de CCl₄ y uno de ellos prevalece sobre el otro según la polaridad del solvente empleado. Dicho comportamiento se observa claramente en la misma figura a través de la dependencia que presenta ϕ_1 con la polaridad del medio ($E_T(30)$), ya que dicho parámetro cinético disminuye con el aumento de $E_T(30)$, donde el fotorreordenamiento deja de ser eficiente, pasa por un mínimo y cuando la polaridad del medio es elevada, ϕ_1 aumenta significativamente debido a que el proceso de transferencia electrónica fotoinducida se torna eficiente en dicho medio polar.

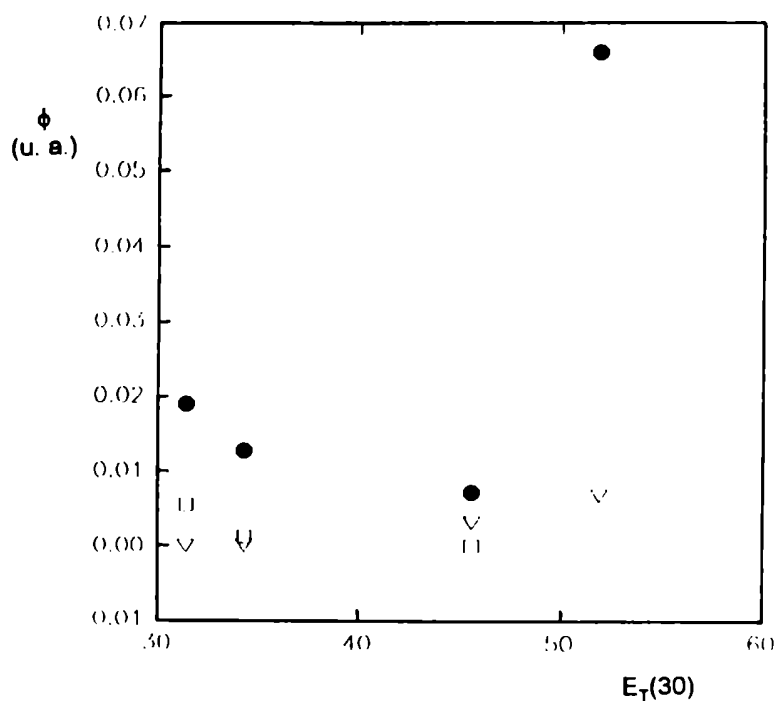


Figura -68. Irradiación de **1** en presencia de CCl_4 ($5,024 \text{ mol.dm}^{-3}$) en diferentes medios. Dependencia de las eficiencias cuánticas (●) ϕ_1 , (▼) ϕ_{37} y (□) ϕ_R con la polaridad del medio.

Paralelamente se irradió una solución bencénica y otra solución etanólica de **2** ($3,69 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) en presencia de CCl_4 ($5,024 \text{ mol.dm}^{-3}$, atmósfera inerte (Ar), tiempo de irradiación 135 minutos) empleando la metodología antes descrita. Completado el período de irradiación y luego del análisis cromatográfico habitual se observó que en el sistema benceno- CCl_4 no hubo reacción alguna, recuperándose la materia prima inalterada, mientras que en el sistema EtOH- CCl_4 se formaron durante la irradiación los fotoproductos **3** (3,0%) y 3-cloro-N-benzoil carbazol (**42**; 15%),

además de recuperarse materia prima inalterada. Cabe agregar que en éste último caso se detectó al finalizar la irradiación un valor de pH igual a 4 y la presencia de iones cloruros (ensayo: $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3/\text{EtOH}$). Es interesante señalar que la hidrólisis de **2** a dicho pH si bien ocurre no es significativa, razón por la cual también se detectó **3** aunque en muy baja concentración conjuntamente con el 3-cloro-N-benzoil carbazol. Este proceso de hidrólisis térmica ha sido previamente discutido (ver páginas 253 y subsiguientes, Capítulo IV).

El hecho que no se observó reacción química alguna cuando se irradió la solución bencénica de **2** en presencia de CCl_4 se debería a que el CCl_4 quencheara eficientemente al estado electrónico excitado singulete de **2** con un valor experimental de K_Q (EtOH , 25°C) igual a $1,66 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}$, no detectándose en el espectro electrónico de emisión fluorescente de **2** en CCl_4 puro donde sólo se observó la emisión fluorescente de un nuevo fluoróforo a $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 475 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 310 \text{ nm}$, $\tau = 588 \text{ nseg}$, medido en este trabajo de Tesis por la técnica de TC-SPC). En consecuencia, la etapa de formación del exciplete, aún en un solvente no polar como el CCl_4 , competiría eficientemente con la ruptura de la unión amida (N-CO) a tal punto que la reacción de fotorreordenamiento de Fries para **2** no ocurriría en el sistema benceno- CCl_4 , ya que no se detectaron los fotoproductos **8** y **9**. Sin embargo, si bien el exciplete formado posee un largo tiempo de vida media, al ser el medio de reacción poco polar (benceno, $E_T(30) = 34,1$) dicho exciplete se desactivaría preferentemente por vías paralelas emisiva (fluorescencia) y no emisiva (liberación de calor al medio) ya que el medio no sería capaz de estabilizar las especies iónicas primarias (catión-radical y anión cloruro) que se formarían en la caja del solvente una vez ocurrida la transferencia electrónica fotoinducida. Esta transferencia de electrones sería de tipo reversible, razón por la cual no se observa ni la formación de 3-cloro-N-benzoil carbazol ni de iones cloruros en dichas experiencias. Cuando se cambió la polaridad del medio, reemplazándose al benceno

por EtOH, el mecanismo de reacción predominante que ocurriría sería una transferencia electrónica fotoinducida de tipo irreversible y concertada a la ruptura de la unión C-Cl (62) quedando esta propuesta mecanística avalada por el hecho que durante la irradiación de **2** en la mezcla EtOH-CCl₄ se alcanzó un valor de pH final ácido, se detectó la presencia de iones cloruros, se caracterizó al catión radical de **2** ($\lambda_{\text{max}}(\text{abs}) = 395 \text{ nm}$, $\tau = 168,3 \text{ nseg}$) por la técnica de *Laser Flash Photolysis* y se formó como fotoproducto mayoritario el 3-cloro-N-benzoil carbazol.

El conjunto de resultados obtenidos al estudiar la reacción de fotorreordenamiento de Fries de los N-acil carbazoles **1** y **2** en solución permite concluir que la formación de los fotoproductos reordenados resultaría de la migración intramolecular del grupo acilo a las posiciones 1- y 3- del núcleo carbazólico siendo ambos productos fotoquímicamente estables en el medio de reacción. Esta propuesta estaría avalada por diferentes resultados experimentales tales como: i) el agregado de ciclohexeno a la mezcla de reacción (atrapantes de radicales) no modificó los rendimientos químicos de formación de los fotoporductos, ii) la irradiación de una mezcla equimolecular de **1** y de **2** no condujo a la formación de fotoproductos que presentarán en su estructura grupos acetilo y benzoílo simultáneamente. También se concluye que la multiplicidad más probable del estado electrónico excitado fotorreactivo sería singulete ya que experiencias realizadas en presencia de un fotosensibilizador de energía triplete (xantona) no inició la fotorreacción así como el agregado de un quencher específico de energía triplete (tetrametildiazetina dióxido) tampoco modificó la distribución de fotoproductos ni sus rendimientos químicos.

Del análisis del efecto de la polaridad del solvente en el fotorreordenamiento se concluyó que un aumento de la misma produce una estabilización adicional del estado electrónico excitado singulete.

Paralelamente, se observó que las fotorreacciones de **1** y de **2** eran independientes de la λ_{exc} indicando esto que se poblaría en cada caso independientemente de la λ_{exc} empleada el mismo estado electrónico fotorreactivo. Además, al no observarse una dependencia marcada de la reacción con la intensidad de luz incidente se concluye que el proceso de absorción no sería el paso limitante de la fotorreacción.

Cuando se estudió el efecto que ejercería la concentración del sustrato carbazólico en la fotorreacción estudiada se observó que un aumento de la concentración éste (**1** y **2**) producía una notable disminución de los rendimientos de formación de los fotoproductos. Este comportamiento fue atribuido al hecho que en el estado electrónico fundamental, tanto **1** como **2** formarían CTC (y/o agregados) y en el estado electrónico excitado formarían excímeros, no siendo éstos complejos fotorreactivos ni responsables de la formación de los fotoproductos reordenados.

Simultáneamente, del estudio de la fotorreacción desde el punto de vista cinético se concluye que la misma sigue una cinética de primer orden y que los fotoproductos se formarían por vías paralelas no detectándose intermediarios estables en nuestras condiciones de trabajo.

Este fotorreordenamiento se puede representar satisfactoriamente a través del mecanismo de reacción que se muestran en los Esquemas VIII y IX.

CAPITULO VI

PARTE EXPERIMENTAL



A. Instrumental y métodos analíticos generales.

Los puntos de fusión (p.f.) se determinaron en un aparato Kofler provisto de un microscópio y no están corregidos.

Los espectros electrónicos de absorción UV se determinaron en un espectrofotómetro Hewlett-Packard HP8451 con arreglo de diodos. La posición de los hombros en los espectros electrónicos de absorción registrados fue determinada haciendo uso del método de la primera y de la segunda derivada. Todas las mediciones se llevaron a cabo con celdas de cuarzo de 1 cm de paso óptico provistas de tapa, a temperatura ambiente. Cuando se efectuaron mediciones variando la temperatura se usó el accesorio HP Part N° 89055A con circulación forzada de líquido refrigerante y agitación simultánea que permite la termostatación de la muestra.

Los espectros electrónicos de emisión y excitación fluorescente en solución se determinaron en un espectrofluorómetro Perkin-Elmer LS5 provisto de un tubo fotomultiplicador Hamamatsu R928, cuya señal de salida fue corregida automáticamente usando un contador cuántico de Rodamina B. Todas las mediciones se efectuaron salvo indicación expresa en celdas fluorimétricas rectangulares de cuarzo de 1 cm de paso óptico provistas de tapa, a temperatura ambiente, usando el modo de 90° y 45°.

Cuando se registraron los espectros electrónicos de emisión y excitación fluorescente de las muestras en estado sólido (polvo) se usó el mismo espectrofluorómetro provisto del accesorio FSA. La muestra pulverulenta fue secada al vacío durante 24 horas antes de realizar las mediciones.

El mismo accesorio (FSA) fue también utilizado para medir la fluorescencia de la muestra adsorbida sobre sílica gel (placas de sílica gel 60 de 0,2 mm de espesor). Las placas fueron tratadas previamente, ya que de esta manera se mejora la

intensidad de emisión del sustrato adsorbido sobre las mismas: primero se las lavó con MeOH, luego fueron irradiadas con una lámpara de Hg ($\lambda = 366$ nm) durante 10 minutos y finalmente fueron secadas a 110°C durante 10 minutos.

Los espectros electrónicos de emisión fosforescente se determinaron en un espectrofluorómetro Amico-Bowman. Todas las mediciones se llevaron a cabo con celdas fosforimétricas cilíndricas de cuarzo de 0,2 cm de paso óptico a 77 K. Se usó a la benzofenona como referencia de fosforescencia. El solvente empleado fue la mezcla: isopentano-éter etílico-etanol (7:5:2) (v:v:v) obteniéndose una matriz uniforme adecuada para realizar las mediciones.

Los tiempos de vida media de emisión fluorescente (τ_0) se determinaron por el método denominado Time Correlated-Single Photon Counting (TC-SPC) empleando un espectrofotómetro de fluorescencia Edinburgh Instruments 199, excitando al sistema con una lámpara de xenón. Las curvas de decaimiento fueron analizados por fiteo de los datos obtenidos por el método de cuadrados mínimos no lineales.

Los espectros electrónicos de absorción UV-visible y los tiempos de vida media (τ) de los transientes cationes-radicales se determinaron por la técnica de *LASER Flash Fotólisis*. Se empleó un laser de Nd:YAG (J.K. Lasers HY750, 15 nseg fwhm) y la energía del pulso de λ : 266 nm fue monitoreado usando un "bean splitter" y un detector piroeléctrico de energía (Laser Precision Corp.). Los cambios en la transmitancia de los transientes formados, perpendicular al rayo del laser incidente, fueron monitoreados con una lámpara de arco de Xenón (ILC UV 300P). El haz de luz proveniente de la lámpara incide sobre una sección de 2 mm de ancho de la cuba de cuarzo (1 cm de paso óptico) que contiene a la muestra (solución) electrónicamente excitada por el rayo laser. El haz de luz transmitido se enfoca con un monocromador de doble red de difracción (PTI f/4, resolución espectral 3 nm). El equipo esta provisto de un fotomultiplicador (Hamamatsu R936), un digitalizador de

transientes (Tektronix R-7912) el que está, a su vez interfaceado a una PC IBM Asyst. Progr. para adquirir y procesar las señales obtenidas.

Los espectros de absorción en el infrarrojos (IR) se determinaron con un espectrofotómetro Perkin-Elmer 710-B Infracord, en suspensión de nujol, (Mull) utilizando como señal de referencia la absorción a 1602 cm^{-1} del poliestireno.

Los espectros de resonancia magnética nuclear protónica (RMN- ^1H) se realizaron a 100,1 MHz con un espectrómetro Varin XL-100-15; a 200 MHz con un espectrómetro Bruker AC 200. Las constantes de acoplamiento aparente (expresadas en Hz) se obtuvieron por medición directa de la separación de las líneas en el espectro de RMN- ^1H . Los espectros de resonancia magnética nuclear de carbono 13 (RMN- ^{13}C) se realizaron a 25,2 MHz en un espectrómetro Varian XL-100-15 y a 50,2 MHz en un espectrómetro Bruker AC 200 y se adquirieron empleando desacoplamiento de banda ancha $^{13}\text{C}(^1\text{H})$. Para asignar las señales de los ^{13}C se registraron espectros con la secuencia DPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) (158).

Los desplazamientos químicos (δ) se expresan en partes por millón (ppm) respecto del tetrametilsilano (TMS). De acuerdo a la solubilidad de los sustratos los espectros se realizaron en CDCl_3 y en $\text{DMSO}-d_6$.

Los espectros de masa (EM) se realizaron a 70 eV en un espectrómetro de masa Varian MAT CH7 A, acoplado a una computadora Varian MAT Data-System. Las muestras se introducían directamente manteniendo a la fuente a una temperatura de $230\text{ }^\circ\text{C}$.

La cromatografía gaseosa (CG) se realizó con dos aparatos diferentes: 1) Hewlett-Packard Research Gas Chromatograph 5840 A/18850 A equipada con columna empacada (OV-17 (1%), OV-17 (3%), OV-101; gas carrier: N_2 ; flujo: 10 ml/min; programa de temperatura: $100\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$; velocidad: $8\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; detector: ionización de llama (FID)) o con columna capilar (Ultra 2; 5% difenil - 95% dimetil

polisiloxano; 25 m x 0,2 mm x 0,11 μ m; gas carrier: N_2 ; flujo: 10 ml/min; programa de temperatura: 200 - 250 $^{\circ}C$; velocidad: 10 $^{\circ}C$ /min; detector: ionización de llama (FID)) y 2) Hewlett-Packard Research Gas Chromatograph 5890 A, equipado con columna Megabore (HP-17, 50% difenil-dimetil polisiloxano; 10 m x 0,53 mm x 2,65 μ m; gas carrier: helio; flujo: 10 ml/min; programa de temperatura: 200 - 250 $^{\circ}C$; velocidad: 10 $^{\circ}C$ / min; detector: ionización de llama (FID)).

La cromatografía gaseosa-espectrometría de masa (CG-EM) se realizó con un cromatógrafo Varian Aerograph 1400 con inyección directa y con helio como gas portador, acoplado con un espectrómetro de masa Varian MAT CH7 A. Se utilizaron las columnas OV-17 (1%), OV-17 (3%) y OV-101 empleando las mismas condiciones experimentales descritas para la cromatografía gaseosa. Asimismo se realizaron CG-EM con un cromatógrafo VG-MASSLAB-TRIO 2. Se utilizó la columna capilar Ultra 2 mencionada empleando las mismas condiciones experimentales descripta para la cromatografía gaseosa.

Para la cromatografía de adsorción en capa delgada (ccd) se utilizó la técnica ascendente, sobre placas de sílica gel 60 F₂₅₄ (0,25 mm de espesor y 5 cm de longitud). Las sustancias se visualizaron por fluorescencia y/o fosforescencia directa o indirecta (irradiación con luz ultravioleta: λ 254 nm y 366 nm), por exposición a vapores de yodo (grado analítico, bisublimado, Rhone-Poulenc) y por inmersión en una solución de H_2SO_4 5% (v/v) en EtOH conteniendo *p*-anisaldehído 0,5 % (v:v), seguido de calentamiento a 140 $^{\circ}C$. Los solventes de desarrollo empleados para la ccd fueron: 1) Benceno-EtOH (9,5:0,5) y 2) Hexano-AcOEt (7:3).

Para la cromatografía en placa preparativa se utilizó la técnica ascendente, sobre placas de tierras silíceas G (Merck, poros de 10 μ m, 0,5 cm de espesor y 20 cm de longitud). Las sustancias se visualizaron por fluorescencia y/o fosforescencia directa o indirecta (irradiación con luz ultravioleta: λ 254 nm y 366 nm). El solvente

de desarrollo empleado para la cromatografía en placa preparativa fue: Benceno-EtOH (9,5:0,5).

Para la cromatografía en columna se utilizó como relleno sílica gel 60 (malla 230-400). Los solventes de elución empleados fueron hexano y mezclas de Hexano-AcOEt (v:v) de polaridad creciente.

B. Reactivos generales y sustancias testigos: preparación y/o purificación.

Acetanilida: fue adquirida a la compañía Aldrich Chemicals y fue recrystalizada de etanol. La pureza de la misma fue controlada por comparación de su punto de fusión y de su espectro electrónico de absorción UV con aquéllos descritos en la literatura (130).

Ferrioxalato de potasio: fue adquirido a la compañía Aldrich Chemical Co. y usado directamente sin purificar.

Xantona y benzofenona: fueron adquiridas a la compañía BDH y fueron recrystalizadas de etanol. Su pureza se controló por determinación del p.f. y de su espectro electrónico de absorción UV, datos que fueron comparados con aquéllos descritos en la literatura (34).

Ciclohexeno: fue adquirido a la compañía Merck (para síntesis, 99,9% de pureza) y usado directamente sin purificar.

Tetrametil - diazetina dióxido, 1-dodecil mercaptano, acetofenona y cloruro de Rutenio (IV) tribipiridilo fueron adquiridos a la compañía Aldrich Chemical Co. y fueron usados directamente sin purificar.

Nitrato de plata, cloruro de sodio, permanganato de potasio, cloruro de litio y cloruro de potasio fueron adquiridos a la compañía Aldrich Chemical Co. (grado *pro analysi*) y fueron usados sin purificar.

Solución de cromato de potasio: fue adquirida a la compañía LabIndustries y usada sin posterior purificación.

Acido clorhídrico y ácido sulfúrico concentrado: fueron adquiridos a la compañía Merck (grado analítico).

Los solventes EtOH, CH₂Cl₂, CCl₄, CHCl₃, MeOH, benceno, hexano, ciclohexano, iso-PrOH, ter-BuOH, n-PrOH, n-BuOH, THF, de grado espectroscópico, fueron adquiridos a la compañía Mallinckrodt, mientras que los solventes MeCN,

DMF y AcOEt, también de grado espectroscópico adquiridos a la compañía Carlo Erba, fueron utilizados directamente luego de registrar sus espectros electrónicos de absorción UV, salvo si se indica de otra manera.

Los tratamientos necesarios para obtener solventes anhidros se realizaron de acuerdo a las técnicas descriptas en la literatura (144).

Los solventes de desarrollo para la ccd y los solventes de elución para la cromatografía en columna fueron purificados por destilación y convenientemente secados.

Carbazol: fue adquirido a la compañía Aldrich Chemical Co. y usado directamente sin purificar. Se registraron los espectros de resonancia magnética nuclear protónica (RMN- ^1H), resonancia magnética nuclear de ^{13}C (RMN- ^{13}C) y de espectrometría de masa (EM), los cuales fueron comparados con los mismos espectros descriptos en la literatura (1), (2). RMN- ^1H (100 MHz, DMSO- d_6): δ = 11,16 (s, 1H, NH); 8,06 (dd, 2H, J = 8,0 y 2,0 Hz, 4-H y 5-H); 7,60 - 7,10 (m, 6H, 1-H a 3-H y 6-H a 8-H). RMN- ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ = 139,4 (9a-C); 125,3 (2-C); 122,4 (4a-C); 119,4 (4-C); 118,4 (3-C); 110,8 (1-C). EM (70 eV): $m/z(\%)$ = 168 (13); 167 (M^+ , 100); 166 (25); 140 (11); 139 (15); 113 (4); 84 (10); 83 (5); 71 (4); 70 (5); 63 (5).

N-Acetil carbazol: El carbazol (**3**; 2,00 g; 11,98 mmol) se disolvió en anhídrido acético (100 ml), y la solución calentada a 80°C, fue mantenida a esa temperatura con agitación durante 1,5 horas. Finalizado dicho período, se observó por ccd la conversión de **3** en un producto menos polar (R_f 0,65, solvente 2). La mezcla de reacción se volcó sobre 70 ml de una solución acuosa saturada de NaHCO_3 , se agitó enérgicamente y se dejó luego el sistema a temperatura ambiente durante 4 horas. La solución acuosa se trató con CH_2Cl_2 y se lavó la fase orgánica resultante con H_2O hasta neutralidad, se la secó (MgSO_4) y se evaporó el solvente

obteniéndose un sólido amarillento. Dicho sólido se purificó por cromatografía de adsorción en columna de sílica gel, eluyéndose la misma con hexano. El N-acetil carbazol (**1**; 1,80 g; 8,61 mmol; 90%) se obtuvo por evaporación del solvente de elución y recristalizado de EtOH dio p.f. 69-70°C (literatura: 70-71°C (145)). RMN-¹H (100 MHz, CDCl₃): δ = 8,21 (dd, 2H, J = 8,5 y 2,0 Hz, 1-H y 8-H); 8,02 (dd, 2H, J = 8,0 y 2,0 Hz, 4-H y 5-H); 7,52-7,34 (m, 4H, 2-H, 3-H, 6-H y 7-H); 2,88 ppm (s, 3H, CH₃). RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ = 170,2 (CO); 137,9 (9a-C); 127,2 (2-C); 125,5 (4a-C); 123,3 (4-C); 119,8 (3-C); 116,0 (1-C); 27,4 (CH₃). EM (70 eV): m/z(%) = 209 (M⁺, 15); 168 (5); 167 (100); 166 (5); 140 (5); 139 (5).

N-Benzoil carbazol: A una solución de carbazol (**3**, 4,00 g, 24,0 mmol) en acetona (140 ml) se le agregó una solución de KOH 66% en agua (10,3 ml) y se calentó a reflujo durante 1 hora con agitación enérgica. A continuación se agregó cloruro de benzoilo (5,6 ml; δ : 1,2174 g/ml; 48,57 mmol) y se mantuvo el sistema a 50°C con buena agitación durante 30 minutos, al cabo de los cuales se observó (ccd) la formación de un producto de menor polaridad (R_f 0,80, solvente 2). La mezcla de reacción se trató con CH₂Cl₂, la fase orgánica se lavó con H₂O hasta neutralidad, se secó sobre MgSO₄ y luego de evaporado el solvente se obtuvo un jarabe marrón. El jarabe se purificó por cromatografía en columna de sílica gel, empleando hexano y mezclas de hexano-AcOEt de polaridad creciente, como eluyentes. Por evaporación del solvente de las fracciones que contenían el producto de R_f 0,80, se obtuvo el N-benzoil carbazol (**2**; 2,50 g; 9,23 mmol; 60%) el que por recristalización de EtOH dio un sólido cristalino de p.f. de 98 °C (literatura: 97-98°C, (146)). RMN-¹H (100 MHz, CDCl₃): δ = 8,00 (dd, 2H, J = 1,5 y 6,0 Hz; 4-H y 5-H); 7,70 (dd, 2H, J = 2,0 y 8,0 Hz; 12-H y 16-H); 7,62 (dd, 2H, J = 1,5 y 7,0 Hz; 1-H y 8-H); 7,20 - 7,50 (m, 7H, 2-H, 3-H, 6-H, 7-H, 13-H, 14-H y 15-H). RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ = 169,4 (CO); 139,2 (9a-C); 135,6 (11-C); 132,2 (14-C); 128,9 (13-C); 128,7 (12-C); 126,6 (2-C); 125,9 (4a-C); 123,2 (4-C); 119,7 (3-C); 115,7 (1-C). EM

(70 eV): $m/z(\%)$: 272 (7); 271 (M^+ , 34); 166 (7); 140 (5); 106 (12); 105 (100), 78 (5); 77 (80); 57 (10), 43 (5). IR (Nujol): 1670 (CO); 1590, 1510 cm^{-1} (C=C en el anillo aromático). *Análisis elemental*: Calculado para $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{NO}$: %C: 84,11; %H: 4,83; %N: 5,16. Encontrado: %C: 84,07; %H: 4,81; %N: 5,14.

1-Acetil carbazol y 3-acetil carbazol: Se fundió una mezcla de N-acetil carbazol (**1**, 100 mg, 0.478 mmol) y AlCl_3 (1.5 mg, 0.011 mmol) bajo atmósfera de nitrógeno con buena agitación (120°C). Luego de la fusión se mantuvo el calentamiento durante 20 minutos. A continuación se agregó a la mezcla fundida HCl $0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (2,5 ml) y se disgregó vigorosamente el sólido formado. La mezcla se tomó con CH_2Cl_2 (25 ml), se lavó la fase orgánica con H_2O hasta neutralidad, se secó (Na_2SO_4) y por evaporación del solvente se obtuvo un jarabe marrón. Se tomó una alícuota de la mezcla de reacción y se observó por ccd (solvente 1) que **1** se había convertido en tres productos de menor movilidad cromatográfica. Estos tres productos se separaron de la mezcla de reacción por cromatografía en columna (sílica gel), usando benceno y mezclas de benceno-AcOEt como eluyentes. De los productos de mayor movilidad cromatográfica el de R_f 0,65 (solvente 1) resultó ser el **1-acetil carbazol (4)**; 12,5 mg; 12,5%), p.f. 128°C (lit: $128\text{-}130^\circ\text{C}$ (146)). RMN- ^1H (100 MHz, CDCl_3): δ = 11,25 (s, 1H, NH, intercambiable por D_2O); 8,27 (dd, 1H; J = 8,0 y 2,0 Hz, 4-H); 8,10-7,90 (m, 2H, 2-H y 5-H); 7,60-7,20 (m, 4H, 3-H, 6-H a 8-H); 2,73 ppm (s, 3H, CH_3). EM (70 eV) $m/z(\%)$: 209 (M^+ , 91); 194 (41); 167 (100); 166 (50); 140 (19); 139 (28); 43 (16).

El producto aislado de R_f 0,45 (solvente 1) resultó ser el **3-acetil carbazol (5)**; 37,0 mg; 37,0%), p.f. 167°C (lit: 167°C (146)). RMN- ^1H (100 MHz, CDCl_3): δ = 8,68 (d, 1H, J = 2,0 Hz, 4-H); 8,05 (dd, 1H, J = 8,0 y 2,0 Hz, 5-H); 7,91 (dd, 1H, J = 8,0 y 2,0 Hz, 2-H); 7,62-7,24 (m, 4H, 1-H y 6-H a 8-H); 2,72 (s, 3H, CH_3). EM(70 eV):

$m/z(\%) = 210 (8); 209 (M^+, 47); 195 (15); 194 (100); 193 (5); 166 (16); 165 (55); 164 (13); 139 (20); 138 (43); 43 (10).$

El producto aislado de R_f 0,25 (solvente 1) resultó ser el **N,3-diacetil carbazol** (7: 5.5 mg; 5,5%), p.f. 152°C (EtOH). RMN- ^1H (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,53$ (d, 1H, $J = 2,0$ Hz, 4-H); 8,28 (d, 1H, $J = 9,0$ Hz, 1-H); 8,08 (dd, 1H, $J = 9,0$ y $2,0$ Hz, 8-H); 8,05 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H, 5-H); 8,02 (dd, $J = 9,0$ y $2,0$ Hz, 1H, 2-H); 7,60-7,30 (m, 2H, 6-H y 7-H). 2,86 (s, 3H, N-COCH $_3$); 2,70 (s, 3H, COCH $_3$). EM (70 eV): $m/z(\%) = 252 (14); 251 (M^+, 76); 236 (13); 210 (13); 209 (78); 208 (6); 195 (25); 194 (100); 193 (10); 167 (25); 166 (56); 165 (19); 164 (16); 140 (12); 139 (34); 138 (10); 43 (57).$ *Analálisis elemental*: Calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_2$: %C: 76,47; %H: 5,22; %N: 5,57. Encontrado: %C: 76,30; %H: 5,26; %N: 5,60.

1-Benzoil carbazol, 3-benzoil carbazol y 3,6-dibenzoil carbazol: estos compuestos fueron sintetizados por dos métodos diferentes.

A) Por reacción de **3** con AlCl_3 y cloruro de benzoilo (146): A una solución de carbazol (**3**; 1,09 g; 6,53 mmol) en disulfuro de carbono (10 ml) se le agregó AlCl_3 (0,911 g; 6,9 mmol) y cloruro de benzoilo (1,37 ml, δ : 1,2174 g/ml; 6,51 mmol). La solución se reflujo durante 1 hora y luego se evaporó el solvente obteniéndose un residuo sólido verdoso el que se disgregó con HCl (c) (0,12 ml). El disgregado se trató con CH_2Cl_2 , se lavó la fase orgánica con una solución acuosa saturada de NaHCO_3 y luego con H_2O hasta neutralidad, se secó con MgSO_4 y luego de evaporado el solvente se obtuvo un sólido azulado. El sólido obtenido fue separado en sus componentes haciendo uso de cromatografía en columna (sílica gel; hexano y mezclas de hexano-AcOEt como eluyentes). Luego de evaporar el solvente de las fracciones seleccionadas, por cromatografía preparativa se aislaron, identificaron y caracterizaron las siguientes sustancias: **1-benzoil carbazol** (**8**; 0,30 g; 27,5%) p.f.

123-125°C (EtOH) (lit.: 122-124°C (146)); RMN-¹H (100 MHz, CDCl₃): δ = 8,36 (dd, 1H, J = 1,5 y 7,0 Hz, 4-H); 8,17 (dd, 1H, J = 2,0 y 8,0 Hz, 2-H); 8,11 (dd, 1H, J = 1,5 y 7,0 Hz, 5-H); 7,38 (dd, 2H, J = 2,0 y 8,0 Hz, 12-H y 16-H); 7,52 (m, 4H, 3-H, 13-H, 14-H y 15-H); 7,18 - 7,39 (m, 6-H, 7-H y 8-H); 6,90 (s ancho, 1H, NH, intercambiable con D₂O). RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ = 197,4 (CO); 143 (8a-C); 138,2 (9a-C); 131,3 (14-C); 130,6 (11-C); 129,2 (12-C y 16-C); 128,1 (13-C y 15-C); 126,5 (4-C); 125,8 (7-C); 125,6 (2-C); 124,8 (4b-C); 122,1 (4a-C); 120,1 (1-C); 119,3 (3-C); 118,3 (6-C); 117,8 (5-C); 110,3 (8-C). EM (70 eV) m/z(%): 272 (15); 271 (M⁺, 100); 270 (9); 242 (4); 241 (13); 195 (5); 194 (18); 193 (5); 167 (4); 166 (30); 140 (3); 139 (6); 105 (9); 77 (4); 57 (5); 43 (3). *Análisis elemental*. Calculado para: C₁₉H₁₃NO: %C: 84,11; %H: 4,83; %N: 5,16; Encontrado: %C: 84,09; %H: 4,90; %N: 5,12; **3-Benzoil carbazol (9)**; 0,57 g; 52,3%) p.f. 213-214°C (lit.: 205-206°C (146)); RMN-¹H (100 MHz, CDCl₃): δ = 8,59 (d, 1H, J = 2,0 y 8,0 Hz, 4-H); 8,49 (s ancho, 1H, NH, intercambiable con D₂O); 8,10 (dd, 1H, J = 2,0 y 8,0 Hz, 2-H); 7,92 (dd, 1H, J = 1,5; 6,0 Hz, 5-H); 7,86 (dd, 2H, J = 2,0 y 8,0 Hz, 12-H y 16-H); 7,54 (m, 4H, 1-H, 13-H, 14-H y 15-H); 7,20 - 7,50 (m, 3H, 6-H, 7-H y 8-H). RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ = 198,4 (CO); 141,2 (9a-C); 139,4 (8a-C); 132,4 (14-C); 130,3 (12-C y 16-C); 128,7 (13-C y 15-C); 128,6 (11-C); 128,5 (3-C y 5-C); 126,9 (2-C); 124,6 (7-C); 123,7 (4b-C); 123,3 (4a-C); 120,9 (5-C); 111,8 (1-C); 111,0 (8-C). EM (70 eV) m/z(%): 272 (28); 271 (M⁺, 100); 270 (11); 242 (8); 241 (17); 195 (20); 194 (100); 167 (7); 166 (37); 165 (5); 140 (5); 139 (19); 105 (7); 77 (9); 57 (7); 43 (5); IR (Nujol): 3527 (banda ancha NH), 1667 (CO), 1590, 1450 cm⁻¹ (C=C, **aromáticos**); *Análisis elemental*: Calculado para C₁₉H₁₃NO: %C: 84,11; %H: 4,83; %N: 5,16; Encontrado: %C: 84,12; %H: 4,77; %N: 5,18; **3,6-dibenzoil carbazol (10)**; 0,08 g; 7,3%) p.f. 262-263°C (EtOH) (lit.: 262-263°C (146)); RMN-¹H (100 MHz, CDCl₃): δ = 8,83 (s ancho, 1H, NH); 8,58 (d, 2H, J = 2,0 Hz, 4-H y 5-H); 8,05 (dd, 2H, J = 2,0 y 8,0 Hz, 2-H y 7-H); 7,86 (dd, 4H, J = 2,0 y 8,0 Hz, 12-H, 16-H, 12'-H y 16'-H); 7,58 (m, 8H, 1-H, 8-H, 13-

H, **14-H**, **15-H**, **13'-H**, **14'-H** y **15'-H**). RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ = 198,2 (**CO**); 138,3 (**8a-C** y **9a-C**); 131,8 (**14-C** y **14'-C**); 130,0 (**3-C** y **6-C**); 129,7 (**12-C**, **16-C**, **12'-C** y **16'-C**); 129,0 (**11-C** y **11'-C**); 128,1 (**13-C**, **15-C**, **13'-C** y **15'-C**); 127,9 (**2-C** y **7-C**); 123,9 (**4-C** y **5-C**); 122,8 (**4a-C** y **4b-C**); 110,6 (**1-C** y **8-C**). EM (70 eV) *m/z*(%): 376 (11), 375 (**M⁺**, 74), 345 (9), 299 (7), 298 (23), 272 (16), 271 (63), 270 (11), 243 (11), 241 (15), 237 (8), 197 (14), 195 (12), 194 (48), 193 (13), 168 (14), 166 (23), 165 (14), 141 (30), 140 (16), 139 (28), 105 (100), 77 (40), 57 (10), 43 (65); IR (Nujol): 3525 (banda ancha, **NH**), 1665 (**CO**), 1590, 1470 cm⁻¹ (C=C, **aromática**).

B) Por reacción de **2** con AlCl₃ (145):

La metodología empleada es la misma que la descripta para la síntesis de 1-acetil y 3-acetil carbazol. La separación de la mezcla de reacción por cromatografía en columna (sílica gel) permitió aislar y caracterizar a los siguientes productos: **1-benzoil carbazol (8)**; 5,3 mg; 5,3%), **3-benzoil carbazol (9)**; 26,95 mg; 26,95%) y **3,6-dibenzoil carbazol (10)**; 1,9 mg; 1,95%), cuyas constantes físicas y propiedades espectroscópicas coincidieron con las ya descriptas en A).

1-Cloro carbazol y 3-cloro carbazol: A una solución de carbazol (**3**, 2,00 gr, 11,98 mmol) en ácido acético glacial (60 ml) se le burbujeó Cl₂ (g) durante 15 minutos mientras se agitaba el sistema suavemente, manteniéndose la temperatura del mismo a 5°C. Finalizado el burbujeo de cloro el sistema fue cerrado convenientemente con un septum. Al cabo de 30 minutos de agitación a temperatura constante (- 5°C) se diluyó la solución con agua destilada y luego con CH₂Cl₂, separándose dos fases bien definidas. La fase orgánica se lavó con una solución acuosa de NaHCO₃ (s.s.) y luego con agua hasta neutralidad, se secó con MgSO₄, luego se evaporó el solvente a presión reducida. El sólido así obtenido fue separado

en sus componentes usando cromatografía en columna de sílica gel y hexano y mezclas de hexano-AcOEt como eluyentes. El componente de mayor movilidad cromatográfica (R_f 0,70; solvente 2) se caracterizó como **1-cloro carbazol (14)**; 0,60 g; 30%), p.f. 106-107°C (lit.: 107 °C (148) (149)). RMN- ^1H (200 MHz, CDCl_3): δ = 8,25 (s, NH); 8,04 (d, 1H, J = 8 Hz, 4-H); 7,95 (d, 1H, J = 8 Hz, 5-H); 7,42 (m, 2H, J = 2 y 8 Hz, 2-H, 6-H y 7-H); 7,20 (m, 2H, J = 2 y 8 Hz, 3-H y 8-H). RMN- ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) (137): δ = 139,29 (8a-C, 9a-C); 126,5 (2-C); 125,05 (7-C); 125,0 (4a-C); 122,4 (4b-C); 120,76 (3-C); 120,18 (118,7) (3-C); 118,7 (120,09) (4-C); 116,5 (1-C); 111,04 (8-C). EM (70 eV) m/z (%): 203 (31,8); 201 (100, M^+); 167 (6,4); 166 (33,6); 165 (24,5); 140 (7,3); 139 (14,5); 138 (10,9); 137 (6,4); 102 (3,6); 100 (11,8); 83 (6,4).

El componente de menor movilidad cromatográfica (R_f 0,50; solvente 2) se caracterizó como **3-cloro carbazol (15)**; 1,40g; 70%), p.f. 192-193°C (lit: 193°C (148) (149)). RMN- ^1H (200 MHz, CDCl_3): δ = 8,21 (s, 1H, NH); 7,95 (s, 1H, 4-H); 7,85 (d, 1H, J = 8 Hz, 5-H); 7,36 (m, 3H, J = 2 y 8 Hz, 2-H, 6-H y 7-H); 7,14 (m, 2H, J = 2 y 8 Hz, 1-H y 8-H). RMN- ^{13}C (200 MHz, CDCl_3) (137): δ = 139,0 (8a-C, 9a-C); 126,2 (2-C); 125,6 (7-C); 123,4 (3-C); 122,9 (4b-C); 122,8 (4a-C); 120,4 (4-C); 119,8 (5-C); 117,9 (6-C); 113,0 (1-C); 110,7 (8-C). EM (70 eV): m/z (%) = 203 (32,7); 201 (100, M^+); 167 (5,5); 166 (40); 165 (5,5); 164 (11,8); 140 (11,8); 139 (16,5); 138 (6,4).

3,6-Dicloro carbazol: A una solución de carbazol (**3**, 1,30 g; 7,78 mmol) en ácido acético glacial (40 ml) se le burbujeó Cl_2 (g) durante 15 minutos mientras se agitaba suavemente a temperatura ambiente. Finalizado el burbujeo se cerró el sistema adecuadamente y al cabo de 45 minutos de mantenerlo a la misma temperatura y en la oscuridad, se observó la formación de un sólido cristalino. Se diluyó la solución con agua destilada, se filtró al vacío y el sólido así obtenido se lavó sucesivamente con agua y EtOH. Dicho sólido se recrystalizó de EtOH y se

caracterizó como **3,6-dicloro carbazol (16, 0,90 g, 69,2%)**; p.f. 201-203°C (lit: 202-203°C (2)). RMN-¹H (200 MHz, CDCl₃): δ = 8,07 (s, 1H, NH); 7,97 (d, 2H, J = 2 Hz, 4-H y 5-H); 7,39 (dd, 2H, J = 2 y 8 Hz, 2-H y 7-H); 7,33 (d, 2H, J = 8 Hz, 1-H y 8-H). RMN-¹³C (200 MHz, DMSO-d₆): δ = 138,5 (9a-C, 8a-C); 125,9 (2-C, 7-C); 123,0 (3-C, 6-C); 122,6 (4a-C, 4b-C); 120,1 (4-C, 5-C); 112,5 (1-C, 8-C). EM (70 eV): m/z(%) = 239 (10,2); 237 (61,1); 235 (100, M⁺); 202 (16,7); 200 (52,8); 165 (10,2); 164 (25); 137 (6,5); 117 (10,1); 99 (11,1); 73 (1,9).

3,6-dicloro-N-Acetil carbazol: A una solución de N-acetil carbazol (1,0 g; 4,78 mmol) en ácido acético glacial (40 ml) se le burbujeó Cl₂ (g), manteniéndose la agitación durante 15 minutos a temperatura ambiente. Finalizado el burbujeo se cerró el sistema convenientemente. La mezcla se mantuvo con agitación suave a temperatura ambiente y en la oscuridad durante 75 minutos, al cabo de los cuales se volcó la solución sobre una solución acuosa de NaHCO₃ (s.s.). La solución resultante se extrajo con CHCl₃, se secó la fase orgánica (MgSO₄) y se evaporó el solvente obteniéndose un sólido pastoso que se purificó por cromatografía de adsorción en columna (sílica gel, hexano y mezclas de hexano-AcOEt como eluyentes). El compuesto aislado se caracterizó como el **3,6-dicloro-N-acetil carbazol (18, 0,60 g, 60%)**; p.f. 183-185°C, cuyas propiedades espectroscópicas se presentaron oportunamente.

1,3,6-tricloro carbazol y 1,3,6,8-tetracloro carbazol: A una solución de carbazol (1040,0 mg; 6,23 mmol) en CH₂Cl₂ (150 ml) se le agregaron SiO₂ (5 g) y N-cloro succinimida (3662,0 mg; 27,52 mmol) mientras se agitaba el sistema constantemente. La mezcla de reacción se protegió de la luz y se refluxó durante 8 horas, al cabo de las cuales se comprobó por dos métodos cromatográficos diferentes (ccd y CG) que el carbazol se había consumido totalmente, habiéndose

formado dos productos. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se filtró al vacío, lavándose la sílica con CH_2Cl_2 (3x20 ml). El filtrado se evaporó a presión reducida obteniéndose un residuo sólido blanco, del cual se separaron por cromatografía en columna (solvente de elución: hexano) dos sustancias que fueron caracterizadas como: **1,3,6-tricloro carbazol (18)**, 230 mg; 22,1%); p.f. 141-142°C; RMN- ^1H (200 MHz, CDCl_3): δ = 8,12 (s, 1H, NH); 7,81 (d, J = 2 Hz, 5-H); 7,70 (d, J = 1,5 Hz, 4-H); 7,45 (t, J = 2 Hz y 8,6 Hz, 7-H); 7,41 (d, J = 1,5 Hz, 2-H); 7,35 (d, J = 8,6 Hz, 8-H). RMN- ^{13}C (200 MHz, DMSO-d_6): δ = 138,88 (9a-C); 135,81 (8a-C); 126,89 (2-C); 124,86 (7-C); 124,05 (4a-C); 123,99 (4b-C); 123,21 (3-C); 122,92 (6-C); 120,65 (5-C); 119,36 (4-C); 116,04 (1-C); 113,22 (8-C). EM (70 eV): m/z(%) = 275 (4,6); 274 (5); 273 (36,6); 272 (16,5); 271 (99); 270 (16,5); 269 (100, M^+); 237 (4,6); 236 (23,8); 235 (8,3); 234 (37,6); 200 (10,1); 198 (25,7); 164 (11,9); 163 (5,5); 137 (6,4); 135 (18,3); 117 (17,4); 99 (18,3); 87 (11,0) y **1,3,6,8-tetracloro carbazol (19)**, 760,2 mg; 73,1%); p.f. 211-213°C (lit. 222-224°C (150)). RMN- ^1H (200 MHz, DMSO-d_6): δ = 11,9 (s, NH); 8,17 (d, 2H, J = 1,5 Hz, 4-H y 5-H); 7,50 (d, 2H, J = 1,5 Hz, 2-H y 7-H). RMN- ^{13}C (200 MHz, DMSO-d_6): δ = 136,09 (9a-C, 8a-C); 125,98 (2-C, 7-C); 124,38 (3-C, 6-C); 124,10 (4a-C, 4b-C); 119,50 (4-C, 5-C); 116,80 (1-C, 8-C). EM (70 eV): m/z(%) = 309 (8,3); 307 (42,2); 306 (13,7); 305 (100); 304 (13,7); 303 (M^+ ; 80,7); 272 (6,4); 268 (19,2); 266 (22,0); 237 (0,9); 236 (2,8); 235 (5,5); 234 (15,6); 233 (9,7); 232 (22,9); 200 (3,6); 198 (11,9); 163 (3,2); 162 (11,9); 135 (16,5); 116 (29,4); 86 (13,7); 85 (22,9); 73 (10).

1-carboetoxi carbazol, 3-carboetoxi carbazol y 3,6-dicarboetoxi carbazol:

Los fotoproductos **20**, **21** y **22** fueron aislados por cromatografía de adsorción en columna a partir de la solución etanólica de **3** fotolizada en presencia de CCl_4 y en atmósfera de oxígeno empleando la metodología descrita en el punto E-7.

1-carboetoxi carbazol (20): RMN-¹H (200 MHz, CDCl₃): δ = 9,97 (s, 1H, N-H); 8,27 (d, 2H, J = 7,5 Hz, 4-H, 5-H); 8,10 (d, 1H, J = 7,5 Hz, 2-H); 7,57-7,16 (m, 4H, 1-H, 3-H, 6-H, 7-H, 8-H); 4,70 (c, 2H, J = 7 Hz, CH₂); 1,48 ppm (t, 3H, J = 7 Hz, CH₃). EM (70 eV) m/z(%): 239 (M+, 45); 194 (24,2); 193 (100), 166 (45,1); 165 (58,6); 164 (37,0); 140 (16,1); 139 (44,6); 138 (15,9). IR (Nujol): 3370 (ancha, NH); 1665 cm⁻¹(aguda, CO).

3-carboetoxi carbazol (21): RMN-¹H (200 MHz, CDCl₃): 8,83 (s, 1H, N-H); 8,09-8,20 (m, 3H, 4-H, 5-H, 2-H); 7,28-7,48 (m, 4H, 1-H, 8-H, 6-H, 7-H); 4,45 (c, 2H, J = 7 Hz, CH₂); 1,45 (t, 3H, J = 7 Hz, CH₃). EM (70 eV) m/z(%): 239 (M+, 70,2); 195 (15,8); 194 (100); 193 (4,2); 166 (37,9); 165 (6,8); 164 (6,4); 139 (22,1). IR (Nujol): 3270 (ancha, NH); 1680 cm⁻¹ (aguda, CO).

3,6-dicarboetoxi carbazol (22): RMN-¹H (200 MHz, CDCl₃): 8,49 (s, 1H, N-H); 8,87 (d, 2H, J = 1,8 Hz, 4-H, 5-H); 8,23 (dd, 2H, J = 1,8 Hz, 7-H, 2-H); 8,13 (d, 2H, J = 2,0, 1-H, 8-H); 4,44 (c, 4H, J = 7 Hz, CH₂); 1,45 (t, 6H, J = 7 Hz, CH₃). EM (70 eV) m/z(%): 311 (M+, 100); 267 (10,3); 266 (65,9); 265 (1,3); 239 (5,2); 238 (26,8); 237 (2,1); 210 (10,9); 194 (3,3); 193 (12,4); 192 (4,4); 165 (6,8); 164 (11,1); 44 (14). IR (Nujol): 3300 (ancha, NH); 1685 cm⁻¹ (aguda, CO).

1-Carboisopropoxi carbazol y 3-carboisopropoxi carbazol: Los fotoproductos **26** y **27** fueron caracterizados por CG-EM a partir de la solución isopropanólica de **3** fotolizada en presencia de CCl₄ en atmósfera de oxígeno empleando la metodología descrita en el punto E-7.

1-carboisopropoxi carbazol (26): CG (Ultra 2, t_r: 11,7 minutos); EM (70 eV) m/z(%): 253 (M+, 22,0); 211 (12,0); 194 (22,0); 193 (100,0); 166 (27,5); 165 (47,7); 164 (26,0); 140 (8,0); 139 (22,0); 138 (10,0); 43 (9,0).

3-carboisopropoxi carbazol (26): CG (Ultra 2; t_r: 14,9 minutos); EM (70 eV) m/z(%): 253 (M+, 47,7); 238 (9,0); 211 (100); 195 (16,5); 194 (95,4); 167 (15,0); 166

(73,4); 165 (14,0); 164 (22,0); 140 (18,0); 139 (37,6); 138 (10,0); 113 (9,0); 97 (12,0); 43 (10,0).

1-Carboxaldehído carbazol y 3-carboxaldehído carbazol: Los fotoproductos **31** y **32** fueron caracterizados por CG-EM paralelamente a partir de la solución etanólica de **3** fotolizada en presencia de HCCl_3 y de HCBBr_3 en atmósfera de oxígeno empleando la metodología descrita en el punto E-10.

1-Carboxaldehído carbazol (32): CG (Ultra 2, t_r : 5,0 minutos); EM (70 eV) $m/z(\%)$: 196 (M^+ , 11,9); 195 (87,2); 194 (37,6); 168 (12,0); 167 (100); 166 (91,7); 140 (18,3); 139 (40,4); 113 (9,0); 83 (10,0).

3-Carboxaldehído carbazol (33): CG (Ultra 2, t_r : 7,5 minutos); EM (70 eV) $m/z(\%)$: 196 (M^+ , 12,8); 195 (91,7); 194 (100); 168 (5,0); 167 (22,0); 166 (94,0); 165 (12,0); 164 (20,0); 140 (20,0); 139 (45,9); 113 (10,0); 83 (5,0).

8-Bromo-3-carboxaldehído carbazol y 6-bromo-3-carboxaldehído carbazol: Los fotoproductos **34** y **35** fueron caracterizados por CG-EM a partir de la solución etanólica de **3** fotolizada en presencia de CBrCl_3 en atmósfera de oxígeno empleando la metodología descrita en el punto E-11.

8-Bromo-3-carboxaldehído (34): CG (Ultra 2, t_r : 10,7 minutos); EM (70 eV) $m/z(\%)$: 276 (4,6); 275 (50,5); 274 (14,7); 273 (M^+ , 52,3); 272 (6,4); 247 (11); 246 (9,2); 245 (12,0); 244 (8,0); 167 (7,4); 165 (50,0); 164 (25,0); 139 (26,0); 138 (27,0); 137 (28,0); 113 (12,0); 82 (50,0); 80 (42).

6-Bromo-3-carboxaldehído (35): CG (Ultra 2, t_r : 12,9 minutos); EM (70 eV) m/z : 276 (7,3); 275 (61,5); 274 (15,0); 273 (M^+ , 64,0); 272 (9,0); 247 (10,0); 246 (11,0); 245 (9,0); 244 (11,0); 194 (24,8); 193 (28,4); 167 (15,0); 166 (66,0); 165 (38,5); 164 (37,0); 140 (17,0); 139 (42,0); 138 (45,0); 137 (12,0); 113 (12,0); 82 (57,0); 80 (47,0).

Métodos especiales para la síntesis de cloro carbazoles: empleando NaClO.

(a) Preparación de N-cloro carbazol (149):

A una solución de carbazol (1,72 g; 10,3 mmol) en CH_2Cl_2 (150 ml) vigorosamente agitada, se le agregan 25 ml de una solución acuosa de NaClO (1,73 mol. dm^{-3}) y 25 ml de agua destilada. La mezcla fue agitada durante 48 horas a temperatura ambiente, al cabo de los cuales se separó la fase orgánica, se secó con K_2CO_3 , se filtró y fue analizada iodométricamente. El análisis cromatográfico (ccd) de la solución diclorometilénica indicó que el carbazol se consumió totalmente, obteniéndose un único producto de mayor movilidad cromatográfica (R_f : 0,98).

(b) Reordenamiento del N-cloro carbazol (149):

A una solución diclorometilénica de N-cloro carbazol (2,07 g; 10,3 mmol; 150 ml) obtenido en la parte (a) se le agregaron 50 ml de MeOH y la mezcla resultante se evaporó a presión reducida (Pr: 39 mm de Hg; T: 30°C), obteniéndose un residuo sólido marrón. Dicho residuo fue tomado con MeOH (10 ml) sobre el cual se realizaron los análisis cromatográficos (ccd y CG) los que indicaron que se habían formado tres productos de diferente movilidad cromatográfica. El residuo sólido fue separado en sus componentes puros por cromatografía en columna de sílica gel empleando hexano y mezclas de hexano-AcOEt como eluyentes, los que fueron caracterizados como: **carbazol** (**3**, 22,4%); **1-cloro carbazol** (**14**, 3,7%); **3-cloro carbazol** (**15**, >0,1%); **3,6-dicloro carbazol** (**16**, 11,5%) y **1,6-dicloro carbazol** (**17**; 62,4%); p.f. 201-202°C. RMN- ^1H (200 MHz, CDCl_3): δ = 11,37 (s, 1H, NH); 8,19 (s, 1H, 5-H); 8,13 (d, 1H, J = 1,5 Hz, 4-H); 7,45 (m, 3H, J = 8 Hz, 2-H, 3-H y 7-H); 7,15 (d, 1H, J = 8 Hz, 8-H). RMN- ^{13}C (200 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ = 140,36 (8a-C); 138,15 (9a-

C); 126,26 (2-C); 125,25 (7-C); 123,74 (4a-C); 122,89 (6-C); 121,59 (4b-C); 120,59 (5-C); 119,7 (4-C); 118,85 (3-C); 112,31 (1-C); 111,19 (8-C). EM (70 eV): $m/z(\%) = 240(16); 238(18); 236(M^+, 21); 203(44); 202(29); 201(100); 167(33), 166(54)$.

Métodos especiales para la síntesis de Cloro-N-acetil carbazoles: estos compuestos fueron sintetizados por dos métodos diferentes.

(a) Empleando N-cloro succinimida:

A una solución de N-acetil carbazol (200 mg; 1,20 mmol) en CHCl_3 (25 ml) se le agregó una solución de N-cloro succinimida (159,2 mg; 1,20 mmol) en CHCl_3 (50 ml), agitando el sistema a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se protegió de la luz ambiente y se reflujo durante 6 horas. Finalizado dicho período se observó por CG que el N-acetil carbazol se había consumido un 76,3% habiéndose formado tres productos que presentaban diferente comportamiento cromatográfico. La mezcla de reacción se evaporó a presión reducida obteniéndose un residuo sólido amarillento. Del residuo sólido se separaron por cromatografía de adsorción en columna, empleándose hexano y mezclas de hexano-AcOEt como eluyentes, los productos formados, los que fueron caracterizados como: **1-cloro-N-acetil carbazol (39)**, 1,5 mg, 3%); RMN- ^1H (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,09$ (d, 1H, $J = 8$ Hz, 8-H); 7,97 (d, 1H, $J = 8$ Hz, 5-H); 7,94 (d, 1H, $J = 8$ Hz, 4-H); 7,49 (d, 1H, $J = 8$ Hz, 2-H); 7,43 (m, 3H, $J = 8$ Hz y 2 Hz, 3-H, 6-H y 7-H); 2,84 (s, 3H, CH_3); **3-cloro-N-acetil carbazol (37)**, 32,9 mg, 62%); p.f. 123-125°C (lit.: 124-125°C (148)); RMN- ^1H (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,15$ (d, 1H, $J = 9$ Hz, 8-H); 8,07 (d, 1H, $J = 8$ Hz, 1-H); 7,89 (d, 1H, $J = 8$ Hz, 5-H); 7,86 (s, 1H, 4-H); 7,49 (m, 3H, 2-H, 6-H y 7-H); 2,84 (s, 3H, CH_3); RMN- ^{13}C (200 MHz,

CDCl₃); δ = 169,7 (CO); 140 (9a-C); 138 (8a-C); 129,3 (3-C); 127,9 (2-C); 127,2 (7-C); 125,3 (4a-C y 4b-C); 123,8 (6-C); 120,1 (4-C); 119,4 (5-C); 117,5 (1-C); 115,9 (8-C); 27,6 (CH₃); EM (70 eV): m/z (%) = 275 (18,3); 273 (51,5); 245 (9,1); 243 (27,3; M⁺); 230 (12,1); 229 (33,3); 228 (45,5); 227 (100); 202 (12,1); 200 (39,4); 199 (20,8); 164 (42,4); 138 (6,1); 44 (27,3); **1,6-dicloro-N-acetil carbazol (40)**, 2,5 mg, 1,5%); RMN-¹H (200 MHz, CDCl₃): δ = 8,04 (d, 1H, J = 8 Hz, 8-H); 7,93 (s, 1H, 5-H); 7,91 (dd, 1H, J = 7,8 y 1,1 Hz, 4-H); 7,52 (dd, 2H, J = 7,8 y 1,1 Hz, 7-H y 2-H); 7,37 (t, 1H, J = 7,8 Hz, 3-H); 2,67 (s, 1H, CH₃) y **3,6-dicloro-N-acetil carbazol (38)**, 18,5 mg, 9,5%); p.f. 183-185°C (lit: 189 °C (148)). RMN-¹H (200 MHz, CDCl₃): δ = 8,09 (d, 2H, J = 8,9 Hz, 1-H, 8-H); 7,83 (d, 2H, J = 2,2 Hz, 4-H, 5-H); 7,43 (dd, 2H, J = 8,9 y 2,2 Hz, 2-H, 7-H); 2,83 (s, 3H, CH₃). RMN-¹³C (200 MHz, CDCl₃): δ = 168,5 (CO); 140,2 (8a-C, 9a-C); 129,5 (3-C, 6-C); 127,9 (2-C, 7-C); 126,5 (4a-C, 4b-C); 119,7 (4-C, 5-C); 117,2 (1-C, 8-C); 27,5 (CH₃). EM (70 eV): m/z (%) = 281 (11,9); 279 (57,8); 277 (M⁺, 100); 266 (13,8); 264 (66,1); 262 (90,8); 239 (8,6); 237 (12,8); 235 (77,1); 202 (9,2); 200 (27,5); 164 (41,3); 139 (15,6); 137 (24,7); 117 (37,6); 99 (40,4); 87 (41); 43 (66,9).

Cuando se reemplazó al CH₂Cl₂ como solvente en la reacción antes descrita por una mezcla equimolar de ácido acético y MeCN fue necesario un tiempo total de reacción igual a 10 horas, alcanzándose un 85 % de conversión. Los productos obtenidos fueron aislados y caracterizados en la forma habitual (ccd, CG, RMN-¹H y RMN-¹³C) como: **1-cloro-N-acetil carbazol** (2,3%), **3-cloro-N-acetil carbazol** (63,5%) y **3,6-dicloro-N-acetil carbazol** (10,1%).

(b) Empleando N-cloro succinimida y SiO₂:

Se preparó una solución de N-acetil carbazol (100 mg, 0,478 mmol) en CH₂Cl₂ (5 ml) a la que se le agregó SiO₂ (5 gr) y N-cloro succinimida (56,9 mg, 0,478 mmol).

La metodología empleada fue igual a la descrita en el punto (a). El tiempo total de reacción fue igual a 8 horas, consumiéndose 91,4 % de materia prima. Los productos obtenidos fueron aislados y caracterizados en la forma habitual como: **1-cloro-N-acetil carbazol (39, 1,8%)**, **3-cloro-N-acetil carbazol (37, 72,4%)** y **3,6-dicloro-N-acetil carbazol (38, 17,1%)**.

Cuando se duplicó la cantidad de N-cloro succinimida (113,8 mg, 0,956 mmol) los rendimientos químicos de formación de los productos no cambiaron significativamente, siendo el mayoritario el **3-cloro-N-acetil carbazol (68,5%)**.

Métodos especiales para la síntesis de Cloro-N-benzoil carbazoles: empleando N-cloro succinimida y SiO₂.

A una solución de N-benzoil carbazol (150 mg, 0,554 mmol) en CHCl₃ (5 ml) se le agregó SiO₂ (5 g) y gota a gota una solución de N-cloro succinimida (76,3 mg, 0,554 mmol) en CHCl₃ (10 ml) durante 15 minutos, a temperatura ambiente y con buena agitación. La metodología empleada fue similar a la descrita para el N-acetil carbazol, siendo necesario 16 horas de reflujo para alcanzar un 62% de conversión de la materia prima. Los productos obtenidos fueron caracterizados como: **3-cloro-N-benzoil carbazol (42, 76,3 mg, 58,1%)**; p.f.: 221-222°C; RMN-¹H (200 MHz, CDCl₃): δ = 7,95 (d, 1H, J = 8,0 Hz, 4-H); 7,89 (s, 1H, 5-H); 7,69 (m, 2H, J = 7,5 Hz, 12-H, 16-H); 7,53 (m, 2H, J = 7,9 Hz, 1-H, 8-H); 7,31 (m, 6H, 2-H, 7-H, 6-H, 14-H, 13-H, 15-H); RMN-¹³C (200 MHz, CDCl₃): δ = 169,4 (CO); 139,9 (9a-C); 137,75 (8a-C); 135,37 (11-C); 132,7 (14-C); 130,66 (3-C); 128,96 (12-C, 13-C, 16-C, 15-C); 127,30 (2-C); 126,66 (7-C); 126,11 (4a-C); 124,85 (4b-C); 123,5 (6-C); 119,9 (4-C); 119,7 (5-C); 116,8 (1-C); 115,74 (8-C); EM (70 eV): m/z (%) = 307 (M⁺, 4); 305 (12); 271 (3); 203 (6); 201 (18); 166 (9); 164 (4); 105 (100); 77 (43,3) y **3,6-dicloro-N-benzoil carbazol (43, 3,8 mg, 3,4%)**; p.f.: 236°C; RMN-¹H (200 MHz, CDCl₃): δ = 7,78 (d, 2H,

$J = 1,5$ Hz, 4-H, 5-H); 7,58 (d, 2H, $J = 7,6$ Hz, 12-H, 16-H); 7,44 (m, 3H, $J = 7,5$ Hz, 15-H, 14-H, 13-H); 7,29 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz, 1-H, 8-H); 7,18 (dd, 2H, $J = 6,8$ Hz, $J = 1,8$ Hz, 7-H, 2-H); RMN- ^{13}C (200 MHz, CDCl_3): 170,2 (CO); 137,82 (9a-C, 8a-C); 135,02 (11-C); 132,76 (14-C); 130,08 (6-C, 3-C); 129,01 (16-C, 12-C, 15-C, 13-C); 127,41 (2-C, 7-C); 126,17 (4a-C, 4b-C); 119,75 (5-C, 4-C); 116,86 (8-C, 1-C); EM (70 eV): m/z (%) = 343 (0,5); 341 (4); 339 (M^+ , 5); 307 (4); 305 (9); 269 (5); 238 (1); 236 (2); 234 (4); 200 (2); 198 (3); 164 (3); 105 (100); 77 (36).

Métodos especiales para la síntesis de bromo carbazoles: empleando N-bromo succinimida.

A una solución de carbazol (2,13 g; 12,75 mol) en CH_2Cl_2 (100 ml) enfriada a 0°C y mantenida en la oscuridad, se le agregaron durante 30 minutos gota a gota 140 ml de una solución de N-bromo succinimida (2,27 g; 12,75 mol) en CH_2Cl_2 mientras se agitaba el sistema suave y constantemente.

La solución resultante fue agitada durante 3 horas, manteniéndose a la misma temperatura y en la oscuridad, al cabo de las cuales se observó por ccd que el carbazol se había consumido totalmente formándose dos productos que presentaban una movilidad cromatográfica menor que el carbazol.

A continuación se evaporó el solvente a presión reducida y del sólido marrón obtenido se aislaron los productos formados (cromatografía de adsorción en columna, hexano y mezclas de hexano-AcOEt como eluyentes) los que fueron caracterizados como: **3-bromo carbazol (28)**, 1,66 gr, 78%); p.f. $199-200^\circ\text{C}$ (lit: $198-200^\circ\text{C}$ (2) (151)); RMN- ^1H (200 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 11,40$ (s ancho, 1H, NH); 8,34 (s, 1H, $J = 2$ Hz, 4-H); 8,15 (m, 2H, $J = 8$ Hz, 5-H); 7,42 (m, 3H, $J = 2$ y 8 Hz, 2-H, 6-H y 7-H); 7,15 (m, 2H, $J = 2$ y 8 Hz, 1-H y 8-H); RMN- ^{13}C (200 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 140$ (8a-C); 138,3 (9a-C); 127,8 (2-C); 126,2 (7-C); 124,3 (4a-C, 4b-C); 121,4 (4-C);

120,6 (5-C); 118,9 (6-C); 112,8 (1-C); 111,1 (3-C); 110,5 (8-C); EM (70 eV): $m/z(\%)$ = 247 (91,74); 245 (100, M^+); 167 (9,1); 166 (57,8); 165 (10,1); 164 (14,7); 140 (15,6); 139 (33,1); 122 (27,5); 82 (14,7); 80 (1,0) y **3,6-dibromo carbazol (29)**, 362,1 mg, 17%); p.f. 211-213°C (lit.: 206-208 °C (2) (151)); RMN- 1H (200MHz, $CDCl_3$): δ = 8,12 (d, 2H, J = 2 Hz, 4-H, 5-H); 7,51 (dd, 2H, J = 2 y 8 Hz, 2-H, 7-H); 7,28 (d, 2H, J = 8 Hz, 1-H, 8-H); RMN- ^{13}C (200 MHz, $DMSO-d_6$): δ = 138,5 (8a-C, 9a-C); 128,5 (2-C, 7-C); 123,2 (4a-C, 4b-C); 123,1 (5-C, 4-C); 112,9 (8-C, 1-C); 110,8 (3-C, 6-C); EM(70 eV): $m/z(\%)$ = 324 (52); 322 (100, M^+); 320 (52); 244 (39); 242 (41); 217 (7); 215 (7); 165 (43); 164 (40); 139 (7); 138 (19); 137 (12); 122 (9).

C. Reordenamiento fotoquímico de N-acil carbazoles. Escala preparativa.**C-1. Irradiación del N-acetil carbazol (1):**

El N-acetil carbazol fue irradiado en solución, en solventes de diferente polaridad (EtOH y CH₂Cl₂). Se prepararon soluciones disolviendo 50 mg de **1** ($4,78 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³) en 50 ml del solvente elegido. Las soluciones se colocaban en un erlenmeyer de cuarzo (100 ml) al cual se le adosaba un refrigerante y un agitador magnético. La fuente luminosa fue una lámpara de Hg de baja presión (Hanau - Quartz Lampen GmbH tnm 15/32 de 0,13 A) ubicada a 10 cm del erlenmeyer. El tiempo de irradiación total fue de 22 horas, manteniéndose el sistema a temperatura ambiente durante el período de irradiación (25 - 28°C). El avance de la reacción fue controlado por cromatografía en capa delgada (ccd, cromatoplasas comerciales de sílica-gel 60 f₂₅₄, Merck, fase móvil: benceno:EtOH (v:v) (30:1); revelador: luz UV (λ_{exc} : 366 nm) y vapores de I₂), por cromatografía gaseosa (CG, columna capilar Ultra 2) y por espectroscopía electrónica de absorción UV.

Finalizada la irradiación se llevaba a cabo un control por CG-EM directamente sobre el crudo de irradiación con el objeto de obtener una identificación preliminar de los fotoproductos formados. A continuación se procedió a evaporar a presión reducida el solvente de la solución irradiada. Del residuo obtenido por evaporación del mismo fueron separados por cromatografía en placa preparativa los productos de irradiación (sílica-gel, Merck, PSC-Fertgplatten, Kieselgel 60, 2 mm, eluyente: benceno-EtOH (v:v) (30:1)).

De las diferentes fracciones separadas se obtuvieron sólidos que fueron identificados como los siguientes compuestos: carbazol (**3**), 1-acetil carbazol (**4**), 3-acetil carbazol (**5**), 4-acetil carbazol (**6**), 3,N-diacetil carbazol (**7**) y materia prima **1** inalterada. Además de estos fotoproductos se detectó por CG la formación de

biacetilo, el que fue caracterizado por CG-EM. En el caso en que se usó CH_2Cl_2 como solvente se detectó por CG la formación de fosgeno (COCl_2) y 1,1,2,2-tetracloro etano además de biacetilo. Estos fotoproductos fueron caracterizados por CG-EM. Todos los fotoproductos aislados fueron caracterizados por distintos métodos físicos y espectroscópicos (R_f , p.f., IR, UV, t_r (CG), RMN- ^1H , RMN- ^{13}C y EM) y siempre que fue posible por comparación de sus propiedades con las de muestras auténtica sintetizadas térmicamente. Los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos aislados se presenta en la Tabla -57 (ver Capítulo III).

Cuando se efectuó la irradiación de **1** empleando la metodología antes descrita pero variando su concentración inicial ($4,78 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ y $4,78 \times 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$) luego de la separación cromatográfica se obtuvieron los fotoproductos **3**, **4**, **5**, **6** y materia prima **1** inalterada, siendo todos ellos caracterizados por los métodos físicos y espectroscópicos antes mencionados. Los rendimientos químicos de formación de dichos fotoproductos se presentan en la Tabla -57.

Cuando se efectuaron las irradiaciones en CCl_4 (concentraciones: $4,78 \times 10^{-4}$, $4,78 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$, $4,78 \times 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$) empleando la misma metodología, se aisló solamente el fotoproducto **4** y materia prima inalterada. Los fotoproductos fueron caracterizados en la forma habitual. En los casos en que se usó como solventes al CH_2Cl_2 y CCl_4 no se detectó la presencia de iones cloruros en el medio de reacción cuando se realizó el ensayo con $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3/\text{EtOH}$. Todas estas irradiaciones fueron repetidas paralelamente empleando la misma metodología pero usando una lámpara externa de mercurio de alta presión ($\lambda_{\text{exc}} > 320 \text{ nm}$, Philips, 400 W) ubicada a 10 cm del erlenmeyer de vidrio Pyrex el que era usado simultáneamente como recipiente contenedor y filtro ($\lambda > 320 \text{ nm}$). Luego de hacer uso de la técnica separativa descrita se aisló solamente materia prima **1** inalterada, la que fue caracterizada de la manera habitual.

C-2. Irradiación de N-benzoil carbazol (2):

El N-benzoil carbazol fue irradiado en solución en solventes orgánicos de distinta polaridad (MeOH, EtOH, benceno y CH_2Cl_2), con diferentes concentraciones ($3,69 \times 10^{-4}$ mol.dm⁻³, $3,69 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³ y $3,69 \times 10^{-2}$ mol.dm⁻³) empleando la metodología descrita en el punto C-1. Finalizada la irradiación (tiempo total de irradiación: 30 horas) se evaporaba el solvente y el residuo obtenido era separado en sus componentes por cromatografía de absorción a través de una columna de sílica-gel (fase móvil: hexano y mezclas de hexano y AcOEt). De las distintas fracciones obtenidas se separaron las siguientes sustancias: **3**, 1-benzoil carbazol (**8**), 3-benzoil carbazol (**9**) y materia prima **2** inalterada. Los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos se presentan en la Tabla -66. También se detectó por CG la presencia de bibenzoilo (**11**) cuando se efectuaron las irradiaciones en EtOH, MeOH y benceno, siendo este producto caracterizado por CG-EM y aislado por cromatografía de adsorción en columna. Para el caso en que se usó CH_2Cl_2 como solvente se detectó por CG la formación de fosgeno y 1,1,2,2-tetracloro etano, además de **11**, productos todos estos que fueron caracterizados por CG-EM.

Cuando se irradió **2** en CCl_4 luego del análisis cromatográficos se recuperó la totalidad de la materia prima inalterada.

En los casos que se utilizaron solventes halogenados (CH_2Cl_2 y CCl_4), al finalizar la irradiación no se detectó la presencia de iones cloruro en la solución irradiada cuando se realizó sobre una alícuota de la misma el ensayo de $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3/\text{EtOH}$. Cuando se irradió el sistema con $\lambda_{\text{exc}} > 320$ nm, empleando la metodología descrita en la el punto C-1, luego de 30 horas de irradiación, se recuperó la materia prima **2** inalterada.

C-3. Irradiación de **2 en presencia de fotosensibilizadores.**

Una solución de **2** ($3,69 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³) en EtOH (50 ml) contenida en un erlenmeyer de vidrio Pyrex (100 ml) al cual se le adosaba un refrigerante y un agitador magnético, fue irradiada en presencia de dos fotosensibilizadores diferentes: benzofenona y xantona (ambos posibles donores de energía triplete). La relación molar **2** a fotosensibilizador usada en las diferentes experiencias fue 1 : 1 y 10 : 1. La fuente luminosa usada fue una lámpara externa de Hg de alta presión (Philips, 400 W, $\lambda_{\text{exc}} > 320$ nm) ubicada a 10 cm del reservorio contenedor (erlenmeyer) que además actuaba como filtro (vidrio Pyrex). El tiempo de irradiación fue de 30 horas y la temperatura del sistema durante la experiencia fue de 25°C. El avance de la irradiación se siguió de acuerdo a la metodología ya descrita en el punto C-1.

Completada la irradiación y luego del análisis de la solución por CG y CG-EM se evaporó el solvente a presión reducida, obteniéndose los residuos sólidos que fueron analizados por CG y CG-EM. En todos los casos se recuperó tanto la materia prima **2** así como los fotosensibilizadores inalterados.

Simultáneamente en todos los casos se irradió una solución testigo de **2** en EtOH ($3,69 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³) empleando la metodología descrita previamente. En este caso tampoco se obtuvo ningún fotoproducto, recuperándose el 100 % de la materia prima **2** inalterada (CG y CG-EM).

C-4. Irradiación de N-benzoil carbazol en presencia de atrapantes de radicales.

Los atrapantes de radicales utilizados en estas experiencias fueron: ciclohexeno, 2, 4, 6 - tri-ter-butil fenol y galvinoxyl (radical libre 2,6-di-ter-butil- α -(3,5-di-ter-butil-4-oxo-2,5-ciclohexadien-1-ilidén)-*p*-tolilo).

En estas experiencias se prepararon soluciones independientes para cada atrapante de radicales de la siguiente manera: (i) se disolvió **2** en 50 ml de EtOH ($3,69 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³) contenidos en un erlenmeyer de cuarzo de 100 ml y a continuación se disolvió en la misma solución el atrapante de radicales ($3,69 \times 10^{-4}$ mol.dm⁻³). A esta solución se la llama *muestra*; (ii) en un segundo erlenmeyer de cuarzo de 100 ml se prepararon 50 ml de una solución de N-benzoil carbazol ($3,69 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³) a la que se la llamó *blanco 1*; (iii) en un tercer erlenmeyer de cuarzo se prepararon 50 ml de una solución del atrapante de radicales ($3,69 \times 10^{-4}$ mol.dm⁻³) a la que se llamó *blanco 2*. A cada recipiente contenedor se le adosó un refrigerante y un agitador magnético.

A continuación se irradiaron las tres soluciones [(i), (ii) y (iii)] empleando la metodología descrita en el punto C-1, durante 24 horas. Los resultados obtenidos luego del análisis cromatográfico habitual (ccd, CG y CG-EM) son los siguientes: (a) en la solución *muestra* solamente se obtuvieron los fotoproductos **3**, **8** y **9**, además de recuperarse los atrapantes de radicales y parte de la materia prima **2** sin reaccionar. El fotoproducto **11** no fue detectado en este caso; (b) en la solución *blanco 1* se obtuvieron los fotoproductos **3**, **8**, **9** y **11**; (c) en la solución *blanco 2* se recuperó el 100 % del atrapante de radicales inalterado.

C-5. Actinometría.

En este trabajo se usaron como actinómetros a los siguientes compuestos orgánicos:

a) Acetanilida:

Parte de las eficiencias cuánticas (ϕ) presentadas en este trabajo de Tesis se determinaron usando a la acetanilida como actinómetro (14).

La solución de acetanilida en hexano ($1,40 \times 10^{-4}$ mol.dm⁻³) fue irradiada en las condiciones experimentales descritas en el punto C-1, simultáneamente a la solución en estudio. De acuerdo a lo indicado por Shizuka *et al.* (130), el avance de la reacción se siguió por espectroscopía de absorción UV, monitoreándose la formación de *p*-amino acetofenona ($\lambda_{\text{max}}(\text{abs})$ en hexano): 287 nm, ϵ : 20000 mol⁻¹.dm³.cm⁻¹, ϕ_p : 0,06 (120); tiempo de irradiación: 1 hora). Paralelamente, de la lectura de la absorbancia a $\lambda_{\text{max}}(\text{abs})$: 287 nm también se pudo calcular la intensidad de luz emitida por la fuente luminosa cuyo valor era I_0 : $1,00 \times 10^{-7}$ einstein/min. Las eficiencias cuánticas de formación de los fotoproductos aislados fueron determinadas con éste actinómetro para todas las irradiaciones efectuadas según las técnicas generales descritas en el punto C-1 de la parte experimental.

b) Ferrioxalato de potasio:

Actinómetro de Hatchar-Parker (152). (ver punto D-16, este Capítulo).

D. Reordenamiento fotoquímico de N-acil carbazoles empleando un banco óptico.

D-1. Irradiación de N-acetil carbazol (1) en atmósfera inerte.

Se prepararon una serie de soluciones disolviendo 10 mg (0,0478 mmoles) de **1** en 10 ml de distintos solventes orgánicos (ciclohexano, benceno, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 , DMF, AcOEt, iso-PrOH, EtOH, THF y MeCN). Para cada una de las experiencias se tomaron exactamente 2 ml de la solución, los que fueron transvasadas a una cuba espectrofotométrica de cuarzo de boca esmerilada de 1 cm de paso óptico, a la que se le adosaba por la parte superior un adaptador con robinete de teflón que permitía modificar la atmósfera del sistema. Luego de burbujear en la solución Argón seco durante 10 minutos, se cerró convenientemente el sistema y a continuación se registraron los espectros electrónicos de absorción UV de **1** ($4,78 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) en los distintos solventes antes mencionados, utilizando en cada caso el mismo solvente como referencia. De los espectros electrónicos de absorción UV registrados en cada uno de los solventes, se dedujo que la sustancia **1** tenía un valor de absorbancia mayor que 3,0 u. a. a la longitud de onda de excitación seleccionada para realizar las irradiaciones (λ_{exc} : 313 nm). Además, se concluyó que ninguno de los solventes utilizados absorbía a dicha longitud de onda, luego de haberse registrado los espectros electrónicos de absorción UV de los mismos como líquidos puros, utilizando como referencia una celda de cuarzo vacía.

A continuación, la cuba se ubicaba a 30 cm de la fuente de luz en un banco óptico y se interponía entre la cuba y la fuente, un filtro de interferencia (Schott, λ_{max} : 313 nm; ancho de paso de banda: 5 nm; distancia: 15 cm de la fuente luminosa). La fuente luminosa empleada fue una lámpara de mercurio de alta

presión (Ealing Co. Lamp-Housing, 1000 W) provista de una lente colimadora de cuarzo.

La solución fue irradiada durante 135 minutos, alcanzándose un 90 % de conversión de la materia prima **1**. Durante el período de irradiación la temperatura fue de 25°C.

El progreso de la reacción fue seguido cualitativamente por ccd y cuali y cuantitativamente por CG (columna HP-17) identificándose los fotoproductos formados (**3**, **4** y **5**) por comparación de sus tiempos de retención con los de muestras auténticas.

Paralelamente, se determinaron las eficiencias cuánticas de desaparición de **1** así como las de formación de los fotoproductos usando como actinómetro al ferrioxalato de potasio (14). La intensidad de luz absorbida por las soluciones fue de $1,06 \times 10^{-6}$ einstein/min, siendo éste valor determinado empleando la técnica general que se describe en el punto **D-16** de la parte experimental. Los valores de las eficiencias cuánticas antes mencionadas determinados para las diferentes soluciones irradiadas se presentan en la Tabla -62.

Cuando se irradió **1** en CCl_4 , según la metodología antes descripta, se observó solamente la formación del fotoproducto **4**, el que fue identificado por CG por comparación de su tiempo de retención con el de una muestra auténtica. En este caso particular fue necesario un mayor tiempo de irradiación para alcanzar una conversión de la materia prima del orden de 90 % .

En todos los casos, al finalizar las irradiaciones en solventes halogenados (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4) se determinó el pH de la solución y se investigó la posible presencia de iones cloruros en las mismas (ensayo: $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3/\text{EtOH}$). En los tres medios irradiados no se detectó ni cambio de pH ni la presencia de iones cloruros.

Al realizar las irradiaciones antes descriptas empleando la misma metodología, pero cambiando el filtro de λ_{max} : 313 nm por otro de λ_{max} : 365 nm, no se observó la

formación de los fotoproductos **3**, **4** y **5**, recuperándose la materia prima **1** inalterada (ccd, CG, CG-EM).

D-2. Irradiación de N-benzoil carbazol (2) en atmósfera inerte.

Se prepararon una serie de soluciones disolviendo 10 mg de **2** (0,0369 mmol) en 10 ml de distintos solventes orgánicos: benceno, CH₂Cl₂ y EtOH. Previamente se registraron los espectros electrónicos de absorción UV de las soluciones de **2** (3,69x10⁻³ mol.dm⁻³) en los distintos solventes antes mencionados, empleando la metodología descrita en el punto **D-1**. Se observó que la sustancia **2** en dichas soluciones presentaba un valor de absorbancia mayor que 3,0 u. a. a la longitud de onda seleccionada para efectuar las irradiaciones (λ_{max} : 313 nm).

A continuación se irradiaron dichas soluciones empleando la metodología descrita en el punto **D-1**, alcanzándose una conversión de la materia prima **2** del orden de 40 %. El tiempo de irradiación fue de 135 minutos y durante dicho período la temperatura del sistema fue de 25°C. Finalizado el periodo de irradiación se obtuvieron los fotoproductos **3**, **8**, **9**, y trazas de **10** y **11**, los que fueron identificados por comparación de sus tiempos de retención (CG) con los de sustancias auténticas, además de recuperarse materia prima **2** inalterada. Se midieron las eficiencias cuánticas de desaparición de **2** y de formación de los fotoproductos, usando como actinómetro una solución de ferrioxalato de potasio según la técnica general descrita en el punto **D-16** de la parte experimental.

Irradiaciones en benceno.***D-3. Irradiaciones de N-acetil carbazol (1) en atmósfera abierta y en atmósfera de oxígeno.***

Una solución de **1** (10 mg, 0,0478 mmol) en benceno (10 ml) fue irradiada empleando la metodología descrita en el punto **D-1**, en atmósfera normal (aire) durante 120 minutos y a temperatura ambiente (25°C). Finalizado el período de irradiación se alcanzó una conversión de **1** igual a 76 % y del análisis cromatográfico habitual (ccd, CG) se dedujo que se habían formado los productos **3**, **4** y **5**, los que fueron identificados por sus tiempo de retención (CG) por comparación con los de muestras auténticas.

Paralelamente, otra solución de **1** (10 mg, 0,0478 mmol) en benceno (10 ml) fue irradiada empleando la metodología antes descrita previa saturación de la misma con oxígeno por burbujeo de éste durante 15 minutos. El tiempo de irradiación fue de 120 minutos a temperatura ambiente (25°C) y el porcentaje de conversión de **1** alcanzado fue de 73,5 %. Finalizado el período de irradiación y luego del análisis cromatográfico habitual (ccd, CG) se observó la formación de los productos **3**, **4** y **5**, los que fueron identificados de la manera habitual.

Los valores de los rendimientos químicos y eficiencias cuánticas de formación de los productos y los porcentajes de conversión y las eficiencias cuánticas de desaparición de **1** se presentan en la Tabla -50.

D-4. Irradiación de N-benzoil carbazol (2) en atmósfera abierta y en atmósfera de oxígeno.

Una solución de **2** (10 mg, 0,0369 mmol) en benceno (10 ml) fue irradiada según la metodología descrita en el punto D-1, en atmósfera normal (aire) durante 135 minutos y a temperatura ambiente (25°C). Completado el período de irradiación, el porcentaje de conversión de **2** alcanzado fue de 39,8 % y el análisis cromatográfico habitual (ccd, CG) mostró la formación de los productos: **3**, **8** y **9**, los que fueron caracterizados por su tiempo de retención (CG) por comparación de éstos con los de las muestras auténticas.

Paralelamente, otra solución de **2** (10 mg, 0,0369 mmol) en benceno (10 ml) fue irradiada empleando la metodología antes descrita, previa saturación de la misma con oxígeno por burbujeo de éste durante 15 minutos. El período de irradiación fue igual a 135 minutos y la conversión de la materia prima alcanzada fue igual a 40 %. Completado el período de irradiación se obtuvieron los productos **3**, **8** y **9**, los que fueron identificados en la forma habitual.

Los valores de los rendimientos químicos y las eficiencias cuánticas de formación de los fotoproductos y las eficiencias cuánticas de desaparición de **2**, para ambas experiencias, se presentan en la Tabla -63.

D-5. Irradiación de N-acetil carbazol (1) en presencia de fotosensibilizadores.

(I) Irradiación de **1** en presencia de xantona:

Se prepararon las siguientes soluciones: (i) se disolvieron 10 mg (0,0478 mmol) de **1** y 93,7 mg (0,478 mmol) de xantona (PM: 196) en 10 ml de benceno; (ii) se

disolvieron 10 mg (0,0478 mmol) de **1** en 10 ml de benceno y (iii) se disolvieron 93,7 mg (0,478 mmol) de xantona en 10 ml de benceno.

Previamente, se registraron los espectros electrónicos de absorción UV de cada una de las soluciones preparadas empleando la metodología descrita en el punto **D-1** y se determinaron los valores de la absorbancia de las mismas a la longitud de onda seleccionada para efectuar las irradiaciones (λ_{exc} : 365 nm), obteniéndose los siguientes resultados:

a) la solución (ii) no absorbía a la longitud de onda de excitación seleccionada;

b) las soluciones (i) y (iii) tienen un valor de absorbancia mayor que 2,0 u. a. a esa longitud de onda, concluyéndose de esta manera que el fotosensibilizador (xantona) es la única sustancia a excitarse electrónicamente.

Las soluciones (i), (ii) y (iii) fueron irradiadas simultáneamente empleando la metodología descrita en el punto **D-1**, pero se reemplazó el filtro de λ_{max} : 313 nm por otro filtro de λ_{max} : 365 nm. El tiempo de irradiación total fue de 20 minutos. Por CG no se detectó ningún fotoproducto en las tres soluciones irradiadas (i), (ii) y (iii), recuperándose en todos los casos las materias primas inalteradas.

(II) Irradiación de **1** en presencia de tetrametil-diazetina-dióxido (TMDD):

Se prepararon las siguientes soluciones: (i) se disolvieron 10 mg (0,0478 mmol) de **1** y 29,2 mg (0,2 mmol) de TMDD (PM: 146) en 10 ml de benceno; (ii) se disolvieron 10 mg (0,0478 mmol) de **1** en 10 ml de benceno y (iii) se disolvieron 29,2 mg (0,2 mmol) de TMDD en 10 ml de benceno.

Previamente se registraron los espectros electrónicos de absorción UV de cada una de las soluciones preparadas empleando la metodología descrita en el punto **D-1** y se determinaron los valores de la absorbancia de las mismas a la longitud de

onda seleccionada para efectuar las irradiaciones (λ_{exc} : 313 nm), obteniéndose los siguientes resultados:

a) las soluciones (i) y (ii) presentaban un valor de absorbancia mayor que 3,0 u. a. a la longitud de onda de excitación seleccionada;

b) la solución (iii) no absorbía a esa longitud de onda, concluyéndose de esta manera que el fotosensibilizador (1) era la única sustancia capaz de ser excitada electrónicamente.

Las soluciones (i), (ii) y (iii) fueron irradiadas simultáneamente empleando la metodología descrita en el punto D-1 durante 20 minutos. En el caso de las soluciones irradiadas (i) y (ii) se obtuvieron los productos esperados: **3**, **4** y **5**, los que fueron identificados por sus tiempos de retención (CG) por comparación de los mismos con los de las sustancias auténticas. La conversión de la materia prima fue de 26 % y 24 %, respectivamente. En el caso de la solución (iii), una vez finalizada la irradiación se detectó por CG y ccd solamente la materia prima (TMDD) inalterada.

Los rendimientos químicos de las experiencias (I) y (II) se presentan en la Tabla -51.

D-6. Irradiación de N-benzoil carbazol (2) en presencia de fotosensibilizadores.

(I) Irradiación de **2** en presencia de Xantona:

Se prepararon las siguientes soluciones: (i) se disolvieron 10 mg (0,0369 mmol) de **2** y 93,7 mg (0,0478 mmol) de xantona (PM: 196) en 10 ml de benceno; (ii) se disolvieron 10 mg (0,0478 mmol) de **2** en 10 ml de benceno y (iii) se disolvieron 93,7 mg (0,0478 mmol) de xantona en 10 ml de benceno.

Previamente, se registraron los espectros electrónicos de absorción UV de cada una de las soluciones preparadas empleando la metodología descrita en el punto D-1 y se determinaron los valores de la absorbancia de las mismas a la longitud de onda seleccionada para efectuar la irradiaciones (λ_{exc} : 365 nm), obteniéndose los siguientes resultados:

- (a) la solución (ii) no absorbía a la longitud de onda de excitación seleccionada;
- (b) las soluciones (i) y (ii) tenían un valor de absorbancia mayor que 2,0 u. a. a esa longitud de onda, concluyéndose de esta manera que el fotosensibilizador (xantona) era la única sustancia a excitarse electrónicamente.

Las soluciones (i), (ii) y (iii) fueron irradiadas simultáneamente empleando la metodología descrita en el punto D-1 pero se reemplazó el filtro de λ_{max} : 313 nm por otro filtro de λ_{max} : 365 nm. El tiempo total de irradiación fue de 135 minutos. Por CG no se detectó ningún fotoproducto en las tres soluciones irradiadas (i), (ii) y (iii) recuperándose en todos los casos las materias primas inalteradas.

(II) Irradiación de **2** en presencia de tetrametil-diazetina-dióxido (TMDD):

Se prepararon las siguientes soluciones: (i) se disolvieron 10 mg (0,0369 mmol) de **2** y 29,2 mg (0,2 mmol de TMDD) (PM: 146) en 10 ml de benceno; (ii) se disolvieron 10 mg (0,0369 mmol) de **2** en 10 ml de benceno y (iii) se disolvieron 29,2 mg (0,2 mmol) de TMDD en 10 ml de benceno.

Las soluciones (i), (ii) y (iii) fueron irradiadas simultáneamente empleando la metodología descrita en el punto D-1, durante 135 minutos. En el caso de las soluciones irradiadas (i) y (ii) se obtuvieron los productos esperados **3**, **8** y **9**, los que fueron identificados por sus tiempos de retención (CG) por comparación de los mismos con los de las sustancias auténticas. La conversión de la materia prima **2** fue de 42,5 % y 38,9 %, respectivamente. En el caso de la solución (iii), una vez

finalizada la irradiación se detectó por CG y ccd solamente la materia prima (TMDD) inalterada.

Los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos determinados para las experiencias (i) y (ii) se muestran en la Tabla -64.

D-7. Irradiación de *N*-acetil carbazol (1) en presencia de 1-dodecil mercaptano (RSH).

Con el objeto de estudiar el efecto de la presencia de una sustancia dadora de hidrógeno en el medio de reacción se prepararon las siguientes soluciones: (i) se disolvieron 10 mg (0,0478 mmol) de **1** en 10 ml de benceno y a continuación se agregaron 239,1 μ l de 1-dodecil mercaptano (RSH) (1 mmol, δ : 0,845 g / cm³) (solución *muestra*); (ii) se disolvieron 10 mg (0,048 mmol) de **1** en 10 ml de benceno (solución *blanco 1*) y (iii) se disolvieron 239,1 ml de RSH en 10 ml de benceno (solución *blanco 2*).

Previamente se registraron los espectros electrónicos de absorción UV de cada una de las soluciones preparadas empleando la metodología descrita en el punto D-1 y se determinaron los valores de la absorbancia de las mismas a la longitud de onda seleccionada para efectuar las irradiaciones (λ_{exc} : 313 nm). Se observó que la solución *blanco 2* no absorbía a dicha longitud de onda, mientras que las soluciones *muestra* y *blanco 1* presentaban un valor de absorbancia mayor que 3,0 u. a. a dicha longitud de onda.

Las soluciones (i), (ii) y (iii) fueron irradiadas simultáneamente empleando la metodología descrita en el punto D-1, durante 75 minutos.

Una vez completada la irradiación de las soluciones (i), (ii) y (iii), los resultados obtenidos luego del análisis cromatográfico habitual y del uso de la técnica CG-EM fueron los siguientes:

a) solución *muestra*: se obtuvieron los productos **3**, **4**, **5** y di-(1-dodecil) disulfuro (RSSR) el que se formaría por dimerización del radical 1-dodecil mercaptano (RS \cdot). El porcentaje de conversión de la materia prima (**1**) fue 79,0 %;

b) solución *blanco* 1: se obtuvieron los productos **3**, **4** y **5**, siendo el porcentaje de conversión de la materia prima (**1**) del 72,1 %;

c) solución *blanco* 2: se recuperó el 1-dodecil mercaptano, inalterado.

Los rendimientos químicos obtenidos para las experiencias realizadas con las soluciones (i), (ii) y (iii) se presentan en la Tabla -56.

D-8. Irradiación de N-acetil carbazol (1**) en presencia de EtOH.**

Se preparó una solución disolviendo 10 mg (0,0478 mmol) de **1** y 1,00 ml de EtOH (δ : 0,7900 g / ml; 0,1700 mmol) en 10 ml de benceno la que fue irradiada empleando la metodología descrita en el punto D-1, durante 120 minutos, en atmósfera abierta. Finalizado el período de irradiación se obtuvieron los productos **3**, **4** y **5**, los que fueron identificados por sus tiempos de retención (CG). El porcentaje de conversión de **1** fue igual a 66,6 %.

Los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos se presentan en la Tabla -56.

D-9. Irradiación de N-benzoil carbazol (2**) en presencia de 1-dodecil mercaptano (RSH).**

Se prepararon las siguientes soluciones: (i) se disolvieron 10 mg (0,0369 mmol) de **2** en 10 ml de benceno y a continuación se agregaron 239,1 μ l de RSH (1 mmol, δ : 0,845 g / ml) (solución *muestra*); (ii) se disolvieron 10 mg (0,0369 mmol) de **2** en

10 ml de benceno (solución *blanco* 1) y (iii) se disolvieron 239,1 μ l de RSH en 10 ml de benceno (solución *blanco* 2).

Previamente se registraron los espectros electrónicos de absorción UV de cada una de las soluciones preparadas, empleando la metodología descrita en el punto **D-1** y se determinaron los valores de la absorbancia de las mismas a la longitud de onda seleccionada para efectuar las irradiaciones (λ_{max} : 313 nm). Se observó que las soluciones (i) y (ii) tenían un valor de absorbancia mayor que 3,0 u. a., mientras que la solución (iii) no absorbía a esa longitud de onda.

Las soluciones (i), (ii) y (iii) fueron irradiadas simultáneamente empleando la metodología descrita en el punto **D-1** durante 120 minutos.

Una vez completada las irradiaciones de las soluciones (i), (ii) y (iii), los resultados obtenidos luego del análisis cromatográfico habitual (ccd y CG) de las mismas fueron las siguientes:

a) de la solución muestra se obtuvieron los productos **3**, **8**, **9** y di-(1-dodecil) disulfuro (RSSR). El porcentaje de conversión de la materia prima **2** fue del 66,3 %;

b) de la solución blanco 1 se obtuvieron los productos **3**, **8** y **9**, siendo el porcentaje de conversión de la materia prima **2** del 42,2 %;

c) de la solución blanco 2 se recuperó el 1-dodecil mercaptano inalterado (ccd y CG).

Los rendimientos químicos obtenidos al irradiar las soluciones (i), (ii) y (iii) se presentan en la Tabla -67.

Irradiaciones en EtOH.***D-10. Irradiación de N-acetil carbazol (1) variando la longitud de onda de excitación.***

Se preparó una solución disolviendo 10 mg (0,0478 mmol) de **1** en 10 ml de EtOH. Se registró el espectro electrónico de absorción UV de dicha solución empleando la metodología descrita en el punto D-1 y se determinaron los valores de la absorbancia de la misma a dos longitudes de onda diferentes: $\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$ y $\lambda_{\text{exc}} > 320 \text{ nm}$, seleccionadas ambas longitudes de onda para efectuar las irradiaciones. En ambos casos se observó que la solución presentaba un valor de absorbancia mayor que 3,0 u. a. a esas longitudes de onda.

En una primera etapa se irradió dicha solución etanólica de **1**, contenida en un erlenmeyer de cuarzo y en atmósfera inerte (N_2) con una lámpara de Hg de baja presión provista de una camisa refrigerante de cuarzo ($\lambda_{\text{em}}: 254 \text{ nm}$, Hanau-Quartz lampen TNM 15/32, 200 W) durante 480 minutos, empleando la metodología descrita en el punto D-1.

Paralelamente, se irradió la solución etanólica de **1** contenida en un erlenmeyer de vidrio Pyrex bajo atmósfera inerte, con una lámpara de Hg de alta presión provista de una camisa refrigerante de vidrio Pyrex ($\lambda_{\text{em}} > 320 \text{ nm}$, Hanau-Quartz lampen TQ-150, 200 W) durante 600 minutos, empleando la misma metodología antes descrita.

Finalizado el período de irradiación y luego del análisis cromatográfico habitual (ccd, CG, CG-EM) se observó que en ambas soluciones se obtuvieron los productos **3**, **4** y **5**, los que fueron identificados por sus tiempos de retención (CG) por comparación de éstos con los de sustancias auténticas.

Los porcentajes de conversión de la materia prima **1** y los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos se presentan en la Tabla -52.

D-11. Irradiación de *N*-acetil carbazol (1**) variando la intensidad de luz incidente (I_0).**

Se preparó una solución disolviendo 10 mg (0,0478 mmol) de **1** en 10 ml de EtOH. Sobre una alícuota (2,00 ml) de dicha solución se registró el espectro electrónico de absorción UV empleando la metodología descrita en el punto **D-1** y se determinaron los valores de la absorbancia de la misma a tres longitudes de onda diferentes (254 nm, 313 nm y 320 nm) seleccionadas éstas para realizar las irradiaciones. Se observó que en todos los casos la solución presentaba un valor de absorbancia mayor que 3,0 u. a. a dichas longitudes de onda.

A continuación se irradiaron simultáneamente tres alícuotas (2,00 ml) de la solución etanólica de **1** bajo atmósfera inerte, empleando tres lámparas con diferentes valores de I_0 : (i) lámpara de Hg de baja presión (Hanau-Quartz lampen GmbH TNN 15/32; λ_{em} : 254 nm, I_0 : $1,10 \times 10^{-7}$ einstein/min); (ii) lámpara de Hg de alta presión (Hanau-Quartz lampen, TQ-150; λ_{em} > 320 nm; I_0 : $7,39 \times 10^{-7}$ einstein/min) y (iii) lámpara de Xe de Super arco (Ealing Co.; λ_{em} : 313 nm; I_0 : $1,09 \times 10^{-6}$ einstein/min), empleando la metodología descrita en el punto **D-1**.

Finalizado el período de irradiación, se obtuvieron los productos **3**, **4** y **5**, los que fueron identificados por sus tiempos de retención (CG) por comparación de éstos con los de sustancias auténticas y por CG-EM. Se midieron las eficiencias cuánticas de las reacciones ocurridas en las soluciones irradiadas empleando la técnica general descrita en el punto **D-16** de la parte experimental.

Las eficiencias cuánticas de formación de los fotoproductos formados se muestran en la Tabla -53.

D-12. Irradiación de *N*-benzoil carbazol (2**) variando la longitud de onda de excitación.**

Se preparó una solución disolviendo 10 mg (0,0369 mmol) de **2** en 10 ml de EtOH. Se registraron los espectros electrónicos de absorción UV de dicha solución empleando la metodología descrita en el punto D-1 y se determinaron los valores de la absorbancia a dos longitudes de onda de excitación diferentes (254 nm y 320 nm), los que resultaron ser mayores que 3,0 u. a. para ambas longitudes de onda de excitación seleccionadas para realizar las irradiaciones.

En una primera etapa se tomó una alícuota (2,00 ml) de la solución etanólica de **2** la que fue irradiada con una lámpara de Hg de baja presión provista de una camisa refrigerante de cuarzo (Hanau-Quartz lampen, TNM 15/32, λ_{em} : 254 nm) durante 1716 minutos, empleando la metodología descrita en el punto D-1.

Paralelamente, se tomó otra alícuota (2,00 ml) de la solución etanólica de **2** la que fue irradiada con una lámpara de Hg de alta presión provista de una camisa refrigerante de vidrio Pyrex (Hanau-Quartz lampen, TQ-150, λ_{em} > 320 nm) durante 1600 minutos, empleando la técnica antes mencionada.

Finalizado el período de irradiación se obtuvieron los productos **3**, **8** y **9**, los que fueron identificados por sus tiempos de retención (CG) por comparación de los mismos con los de sustancias auténticas.

Simultáneamente se midieron las eficiencias cuánticas de desaparición de materia prima **2** y de formación de los fotoproductos **3**, **8** y **9**, empleando la técnica general de actinometría descrita en el punto D-16.

Los porcentajes de conversión de **2** y los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos así como las eficiencias cuánticas respectivas, se presentan en la Tabla -65.

D-13. Irradiación de *N*-acetil carbazol (1) en presencia de ciclohexeno.

Se preparó una solución disolviendo 10 mg (0,0478 mmol) de **1** y 8,20 mg (0,10 mmol) de ciclohexeno en 10 ml de benceno.

Previamente se registró el espectro electrónico de absorción UV de dicha solución empleando la metodología descrita en el punto D-1 y se determinó el valor de la absorbancia de la misma a la longitud de onda de excitación (313 nm) seleccionada para realizar la irradiación. A partir de dicho espectro se dedujo que la solución presentaba un valor de absorbancia mayor que 3,0 u. a. a la longitud de onda seleccionada.

La solución bencénica de **1** fue irradiada empleando la metodología descrita en el punto D-1 durante 120 minutos y luego de finalizado el período de irradiación se obtuvieron los productos **3**, **4** y **5**, los que fueron identificados por sus tiempos de retención (CG) por comparación de éstos con los de sustancias auténticas. El porcentaje de conversión de **1** fue igual a 80,4 %.

Los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos se presentan en la Tabla -59.

D-14. Irradiación de una mezcla de *N*-acetil carbazol (1) y carbazol (3).

Se prepararon las siguientes soluciones: (i) se disolvieron 10 mg (0,0478 mmol) de **1** en 10 ml de benceno (solución *blanco*) y (ii) se disolvieron 10 mg (0,0478 mmol) de **1** y 16,7 mg (0,10 mmol) de **3** en 10 ml de benceno (solución *muestra*).

Paraleamente se registraron los espectros electrónicos de absorción UV de ambas soluciones ((i) y (ii)) empleando la metodología descrita en el punto D-1 y se determinaron los valores de la absorbancia de dichas soluciones a la longitud de

onda de excitación (313 nm) seleccionada para efectuar la irradiación. De los espectros electrónicos de absorción se concluye que ambas soluciones presentan un valor de absorbancia mayor que 3,0 u. a. a la longitud de onda de excitación seleccionada.

Las soluciones *blanco* y *muestra* fueron irradiadas empleando la metodología descrita en el punto D-1, en atmósfera abierta durante 120 minutos.

Completado el período de irradiación de dichas soluciones ((i) y (ii)) se obtuvieron los productos **3**, **4** y **5**, los que fueron identificados por sus tiempos de retención (CG) por comparación de los mismos con los de sustancias auténticas.

Los porcentajes de conversión de **1** así como los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos se muestran en la Tabla -60.

D-15. Irradiación de una mezcla de N-acetil carbazol (1) y N-benzoil carbazol (2).

Se preparó una solución disolviendo 10 mg (0,0478 mmol) de **1** y 10 mg (0,0369 mmol) de **2** en 10 ml de benceno la que fue irradiada empleando la metodología descrita en el punto D-1, durante 120 minutos.

Previamente se registraron los espectros electrónicos de absorción UV de la solución recién preparada, empleando la metodología descrita en el punto D-1, y se determinó el valor de la absorbancia de la misma a la longitud de onda de excitación (λ_{exc} : 313 nm) seleccionada para efectuar la irradiación. Del espectro electrónico de absorción se dedujo que la solución tenía un valor de absorbancia mayor que 3,0 u. a. a la longitud de onda de excitación seleccionada.

Finalizada la irradiación, se obtuvieron los productos **3**, **4**, **5**, **8**, y **9**, los que fueron identificados por sus tiempos de retención por comparación de éstos con los

de sustancias auténticas. Los porcentajes de conversión de **1** y de **2** fueron de 83,3 % y 36,0 %, respectivamente.

Los valores de los rendimientos químicos de formación de los productos y las conversiones de **1** y de **2**, se muestran en el Capítulo V, página 316.

D-16. Actinometría.

Los rendimientos cuánticos obtenidos para todas las soluciones descritas en esta parte D se midieron utilizando al ferrioxalato doble de hierro y potasio ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$) como actinómetro, siendo conocido éste como actinómetro de Hatchard-Parker (152).

La metodología empleada se describe a continuación: se preparó una solución (i) disolviendo 0,14735 g (0,34 mmol, PM: 417) de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ y 5 ml de ácido sulfúrico (0,1 N) en 50 ml de agua destilada. A continuación se tomaron 2,00 ml de la solución (i) y se transvasaron a una cubeta con boca esmerilada de 1 cm de paso óptico, la que fue irradiada durante un 1 minuto con una lámpara de Hg de Super arco. Completada la irradiación, se tomó 1 ml de la solución (i) irradiada y se transvasó a un matraz aforado de 10,0 ml. Luego, a éste se agregaron 0,50 ml de una solución buffer de AcOH/AcONa 1 N y 2,00 ml de una solución acuosa de fenantrolina (0,05 % (p:v)). Esta mezcla se llevó a volumen con agua destilada y se homogeneizó la solución (ii) por agitación (5 minutos). La solución (ii) obtenida se dejó en reposo en la oscuridad durante 30 minutos. A continuación se tomaron 2,00 ml de la solución (ii) los que fueron transvasados a una cubeta espectrofotométrica y se midió el valor de la absorbancia de dicha solución a 510 nm. El valor de la absorbancia leído a esa longitud de onda para la solución (ii) fue igual a 0,781 u. a..

El flujo de luz (I_0) se calculó utilizando la siguiente expresión matemática:

$$I_o(\lambda) = [A(510) \cdot V_{sol} / \epsilon(510) \cdot \phi(\lambda) \cdot t] \cdot (10 / 1000) \quad [37]$$

sabiendo que: $A(510)$ es la absorbancia de la solución (ii); V_{sol} es el volumen de la solución (ii); $\epsilon(510)$ es el coeficiente de extinción molar del complejo Fe - fenantrolina, cuyo valor es igual a $1,145 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ (152); $\phi(\lambda)$ es el rendimiento cuántico para la reacción fotoquímica del ferrioxalato de potasio a 313 nm cuyo valor es igual a 1,24 (152); t es el tiempo de irradiación de la solución (i). El valor de I_o obtenido para λ : 313 nm fue igual a $1,1002 \times 10^{-6}$ einstein / min.

Paralelamente, se registraron los espectros electrónicos de absorción Uv visible de las soluciones de los sustratos estudiados y se determinaron los valores de las absorbancias a $\lambda_{abs} = 313 \text{ nm}$. Empleando la expresión [38] se determinaron los valores del flujo de luz absorbido ($I_a(\lambda)$) por el sustrato que se estudia.

$$I_a(\lambda) = I_o(\lambda) \cdot (1 - e^{-A}) \quad [38]$$

donde A es el valor de la absorbancia a $\lambda = 313 \text{ nm}$ de las soluciones antes mencionadas.

Las eficiencias cuánticas de desaparición de materia prima o de formación de productos se calcularon usando la siguiente expresión matemática (34):

$$\phi(\lambda) = \Delta n_i / I_a(\lambda) \cdot t \quad [39]$$

sabiendo que $\phi(\lambda)$ es la eficiencia cuántica de formación de los fotoproductos y de desaparición de la materia prima a la longitud de onda de excitación seleccionada para efectuar la irradiación; $I_a(\lambda)$ es la intensidad de luz absorbida por la solución del sustrato estudiado a dicha longitud de onda de excitación; t es el tiempo de

irradiación de la solución del sustrato estudiado (en esta parte D corresponde a **1** y **2**) y Δn_i es el número de moles de materia prima consumida o bien de producto formado referido al número de moles iniciales de sustrato, utilizando el método cuantitativo de relación de áreas obtenida por CG a tiempo t.

E. Reacciones de transferencia electrónica fotoinducida del carbazol y de los N-acil carbazoles. Escala preparativa.

E-1. Irradiación de N-acetil carbazol (1**) en atmósfera abierta.**

Se preparó una solución disolviendo 50 mg (0,239 mmol) de **1** en 50 ml de una mezcla de CCl_4 - EtOH (9:1) (v:v). La solución se colocó en un erlenmeyer de cuarzo (100 ml) al cual se le adosaba un refrigerante y un agitador magnético.

Previamente se tomaron 2,00 ml de la solución preparada los que fueron transvasados a una cuba espectrofotométrica de 1 cm de paso óptico y se registró el espectro electrónico de absorción UV de dicha solución. Se usó como referencia a una cuba vacía. El valor de la absorbancia de la solución fue mayor que 3,0 u.a. a la longitud de onda (254 nm) seleccionada para efectuar la irradiación. Paralelamente se registró el espectro electrónico de absorción UV de una solución de CCl_4 - EtOH (9:1) empleando la técnica antes mencionada. El valor de la absorbancia de dicha solución a 254 nm fue igual a 2,0 u.a.. De estos resultados se concluyó que **1** y el CCl_4 absorbían luz a la longitud de onda de excitación seleccionada.

La solución fue irradiada empleando una lámpara externa de Hg de baja presión (Hanau-Quartz lampen GmbH TNN 15/32) la que fue ubicada a 10 cm del erlenmeyer.

El tiempo de irradiación fue de 4 horas, manteniéndose el sistema a temperatura ambiente (25-28°C) durante el período de irradiación.

El avance de la reacción fue monitoreado por cromatografía en capa delgada (sílica gel G, fase móvil: benceno-EtOH (30:1) (v:v), revelador: λ_{exc} : 366 nm y vapores de I_2); por CG y por espectroscopía electrónica de absorción UV, tomándose a diferentes tiempos alícuotas de la solución irradiada y registrándose los espectros correspondientes. Simultáneamente se controló tanto el pH de la solución como la posible presencia de iones cloruros (ensayo con $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3/\text{EtOH}$) en la misma.

Finalizada la irradiación, se agregó a la solución agua deionizada (4x15 ml) (Milli Q) separándose las dos fases formadas. El extracto acuoso fue transvasado a un matraz aforado de 100 ml, que se llevó a volumen con agua deionizada. Luego de homogeneizar la solución preparada se tomaron alícuotas de 2,00 ml cada una. Una de las alícuotas se transvasó a un erlenmeyer de 125 ml que contenía 20 ml de agua deionizada y 0,1 ml de solución de fenolftaleína (0,1 % en agua deionizada). A continuación ésta fue titulada con una solución valorada de NaOH ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) agitándose constantemente el sistema hasta que se obtuvo la primera variación permanente al color púrpura. La valoración de la solución de NaOH se realizó empleando la técnica descrita en la literatura (153).

La segunda alícuota reservada se transvasó a otro erlenmeyer de 125 ml que contenía 20 ml de agua deionizada al que se le agregó 1,00 ml de solución de K_2CrO_4 (5% en agua deionizada). La solución así preparada se tituló con una solución valorada de AgNO_3 ($0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) agitando constantemente el sistema, hasta que se obtuvo la primera variación permanente del color amarillo puro de la suspensión. La previa valoración de la solución de AgNO_3 se realizó empleando la metodología descrita en la literatura (153).

Las determinaciones cuantitativas antes descriptas se realizaron por duplicado y los volúmenes consumidos de solución titulante valorada se corrigieron efectuando

las determinaciones en un blanco, siguiendo la técnica descriptas en la literatura (153).

Los resultados obtenidos, empleando ambas técnicas volumétricas, se expresaron en molaridad de HCl.

El extracto orgánico obtenido luego del tratamiento con agua fue secado con Na_2SO_4 (anhidro) y luego de filtrado, evaporado a sequedad a presión reducida. Del residuo sólido obtenido por evaporación del solvente fueron identificados y caracterizados en la forma habitual (ccd, CG, CG-EM) los productos **3**, **14**, **15**, **16**, **37** y **38**, además de recuperarse materia prima **1** inalterada. Los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos y de conversión de la materia prima se presentan en la Figura -63.

Paralelamente, se irradiaron distinta soluciones de **1** de concentración inicial $4,78 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$, empleando la metodología antes descripta, pero variando el tiempo de irradiación por períodos de 1, 6, 8, 16 y 18 horas. En todos los casos los fotoproductos obtenidos, los cuales fueron caracterizados e identificados en la forma habitual, son los mismos que se indicaron en el párrafo anterior. Los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos y la conversión de la materia prima se muestran en la Figura -63. Cabe agregar que a las 18 horas de irradiación se consumió totalmente la materia prima **1**.

Con el objeto de verificar que la reacción química observada era fotoquímica, se prepararon dos soluciones de **1** de concentración inicial $4,78 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$, según la metodología antes decripta, las que se mantuvieron en la oscuridad, una de ellas por un período de 1 hora y la otra solución por un período de 18 horas. Finalizado los períodos de tiempo indicados para ambas soluciones, el análisis cromatográfico habitual (ccd, CG y CG-EM) de las mismas mostró que se recuperaba la materia prima **1** inalterada.

E-2. Efecto de la presencia de HCl en una solución etanólica de N-acetil carbazol (1).

Se preparó una solución disolviendo 50 mg (0,0239 mmol) de **1** en 50 ml de EtOH a la cual se le burbugeó HCl (g) hasta que la solución etanólica alcanzó un pH igual a 1.

El HCl (g) se generó empleando la técnica descrita en la literatura (113) a partir de la reacción del NaCl *p.a.* con el H₂SO₄ 98% *p.a.*.

Se registró el espectro electrónico de absorción UV de la solución preparada, empleando la metodología descrita en el punto E-1. Del espectro obtenido se concluye que **1** y que el CCl₄ son capaces de absorber luz a $\lambda_{exc} = 254$ nm, la que fue seleccionada para realizar las irradiaciones. También se registró el espectro electrónico total de absorción UV de una solución etanólica de **1** de concentración $4,78 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³, el que fue comparado con el espectro electrónico total de absorción UV una solución etanólica de **1** de igual concentración la que se había acidificado con HCl. Se concluyó que la presencia de HCl no modifica el espectro electrónico de absorción UV de **1**.

La solución etanólica de **1** fue irradiada empleando la metodología descrita en el punto E-1 por un período de 4 horas. Finalizado el período de irradiación el análisis cromatográfico (ccd y CG) mostró que se formaba el 100% del producto **3**.

Paralelamente se preparó otra solución de **1** de concentración inicial $4,78 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³ en 50 ml de EtOH a la cual se le burbugeó HCl (g) hasta que la solución etanólica alcanzó un pH igual a 1. Dicha solución etanólica ácida fue mantenida en la oscuridad a temperatura ambiente (298 K) por un período de 4 horas. Completadas las 4 horas el análisis cromatográfico habitual (ccd, CG) mostró la formación del producto **3** con un 100% de rendimiento.

E-3. Irradiación de N-benzoil carbazol (2) en atmósfera abierta.

Se preparó una solución disolviendo 50 mg (0,185 mmol) de **2** en 50 ml de una mezcla de CCl₄-EtOH (9:1) (v:v). La solución se colocó en un erlenmeyer de cuarzo (100 ml) al cual se le adosaba un refrigerante y un agitador magnético.

Sobre una alícuota de dicha solución se registró el espectro electrónico de absorción UV empleando la metodología descrita en el punto E-1. Se determinó la absorbancia de dicha solución cuyo valor fue mayor que 3,0 u. a. a $\lambda_{\text{exc}} = 254$ nm (longitud de onda seleccionada para realizar las irradiaciones).

La solución fue irradiada por un período de 20 horas empleando el método general descrito en el punto E-1. Finalizado el período de irradiación la metodología analítica habitual mostró la formación de los productos **3**, **14**, **15**, **42** y **43**, los que fueron caracterizados e identificados en la forma habitual. En dicha experiencia también se recuperó materia prima **2** inalterada. La conversión de la materia prima se muestra en la página 329, Capítulo V.

E-4. Irradiación de carbazol (3) en atmósfera abierta.

Se preparó una solución disolviendo 50 mg (0,299 mmol) de **3** en 50 ml de una mezcla de CCl₄-EtOH (9:1). La solución se colocó en un erlenmeyer de cuarzo (100 ml) al cual se le adosaba un refrigerante y un agitador magnético.

Sobre una alícuota de la solución preparada se registró el espectro electrónico de absorción UV empleando la metodología descrita en el punto E-1. Se determinó la absorbancia de dicha solución cuyo valor fue de 3,0 u. a. a $\lambda_{\text{exc}} = 254$ nm, siendo ésta la longitud de onda seleccionada para realizar las irradiaciones.

La solución fue irradiada empleando la metodología descrita en el punto E-1, durante 4 horas. Finalizada la irradiación se trató la solución con 60 ml (4 x 15 ml)

de agua deionizada (Milli-Q) y se separaron las dos fases formadas. Los extractos acuoso y orgánico fueron tratados empleando las técnicas respectivas descritas en el punto E-1.

A partir del extracto orgánico fueron caracterizados e identificados en la forma habitual los productos **14**, **15**, **16**, **20** y **21**, además de recuperarse materia prima **3** inalterada. Los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos y la conversión de la materia prima **3** se presentan en la Figura -60, página 258, Capítulo V.

Sobre el extracto acuoso se dosó el pH de la solución por valoración de la misma con una solución de NaOH de título conocido empleando la metodología descrita en el punto E-1. El valor de pH obtenido se muestra en la Figura -60.

Paralelamente se irradiaron distintas soluciones de **3** de concentración inicial igual a $5,98 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$, empleando la metodología antes descrita variando el tiempo total de irradiación entre 6 y 28 horas (6, 8, 16, 18, 23, 24 y 28 horas). En todos los casos los fotoproductos obtenidos, los cuales fueron caracterizados e identificados en la forma habitual, son **14**, **15**, **16**, **20** y **21**. Los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos y de conversión de la materia prima **3** se presentan en la Figura -60.

Asimismo se determinaron los valores de pH de cada una de las soluciones antes mencionadas empleando la metodología descrita en el punto E-1, mostrándose los mismos en la Figura -60.

Con el objeto de verificar que la reacción ocurría solamente por fotoinducción y no había involucrado un proceso térmico paralelo, se preparó una solución de **3** de concentración $5,98 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$, la que se mantuvo en la oscuridad por un período de 6 horas. Finalizado dicho período el análisis cromatográfico habitual (ccd, CG) de la solución mostró que se recuperaba solamente la materia prima **3** inalterada.

E-5. Efecto de la presencia de HCl en una solución etanólica de carbazol (3).

Se preparó una solución disolviendo 50 mg (0,239 mmol) de **3** en 50 ml de EtOH a la cual se le burbujeó HCl (g) hasta que la solución etanólica alcanzó un pH igual a 1. El HCl (g) fue generado como se indicó en el punto E-2.

Sobre una alícuota (2,00 ml) de dicha solución se registró el espectro electrónico de absorción UV empleando la metodología descrita en el punto E-1 y se determinó la absorbancia de dicha solución cuyo valor fue mayor que 3,0 u. a. a $\lambda_{exc} = 254$ nm, siendo ésta la longitud de onda de excitación seleccionada para realizar la irradiación.

La solución etanólica ácida fue irradiada durante 4 horas empleando la metodología descrita en el punto E-1.

Finalizado dicho período de irradiación y luego del análisis cromatográfico (ccd y CG) de la misma, se recuperó solamente la materia prima **3** inalterada.

Paralelamente, se preparó otra solución de **3** de concentración $5,99 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³ en 50 ml de EtOH a la cual se le burbujeó HCl (g) hasta que la solución alcanzó un valor de pH igual a 1. Dicha solución fue mantenida en la oscuridad a temperatura ambiente por un período de 4 horas. Completadas las 4 horas el análisis cromatográfico habitual (ccd y CG) de la misma mostró que se recuperaba la materia prima **3** inalterada.

E-6. Irradiación de soluciones de carbazol (3) en diferentes solventes en presencia de CCl₄ en atmósfera inerte (Ar).

Se preparó una solución disolviendo 50 mg (0,0478 mmol) de carbazol (**3**) en una mezcla de CCl₄-EtOH (1:1) (10 ml) la que fue transvasada a un erlenmeyer de vidrio Pyrex (15 ml) al cual se le adosó un agitador magnético. A continuación se

burbujeó en la solución Ar durante 15 minutos y luego se cerró el sistema convenientemente.

Sobre una alícuota (2,00 ml) de la solución se registró el espectro electrónico de absorción UV empleando la metodología descrita en el punto E-1 y se determinó el valor de la absorbancia de la solución el que fue mayor que 3,0 u. a. a $\lambda_{\text{exc}} > 320$ nm, siendo ésta la longitud de onda de excitación seleccionada para efectuar las irradiaciones. Paralelamente, se registró el espectro electrónico de absorción UV de la mezcla $\text{CCl}_4\text{-EtOH}$ (1:1) y por comparación de éste con el espectro de la solución etanólica de **3** se observó que el carbazol era la única especie química capaz de absorber luz a la longitud de onda de excitación seleccionada ($\lambda > 320$ nm), garantizándose de esta manera la excitación electrónica selectiva del carbazol.

La solución fue irradiada durante 30 horas a temperatura ambiente empleando una lámpara externa de Hg de alta presión (Hanau-Quartz lampen TQ 150) provista de una camisa refrigerante de vidrio Pyrex, la que fue ubicada a 10 cm del erlenmeyer.

El avance de la irradiación fue seguido por distintas técnicas cromatográficas: ccd (solvente de desarrollo: hexano-AcOEt (8:2), revelador: $\lambda_{\text{exc}} = 254$ y 365 nm y vapores de I_2) y CG, empleando la metodología descrita en el punto E-1.

Finalizado el período de irradiación y luego del análisis cromatográfico habitual se caracterizaron e identificaron los productos 1-cloro carbazol (**14**) y 3-cloro carbazol (**15**), además de recuperarse materia prima **3** inalterada.

Paralelamente, se prepararon una serie de soluciones de **3** de concentración inicial igual a $5,98 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ en 50 ml de mezclas de $\text{CCl}_4\text{-ROH}$ (ROH: MeOH, iso-PrOH, ter-BuOH) (1:1) así como en mezclas de $\text{CCl}_4\text{-benceno}$, $\text{CCl}_4\text{-hexano}$ y $\text{CCl}_4\text{-MeCN}$. Las soluciones fueron irradiadas simultáneamente durante 30 horas empleando la metodología antes descrita.

Finalizado el período de irradiación y por medio del análisis cromatográfico habitual (ccd, CG y CG-EM), para cada una de las soluciones irradiadas se caracterizaron los productos **14** y **15** además de materia prima **3** inalterada.

Los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos **14** y **15** así como la conversión de la materia prima **3** obtenidos para cada una de las experiencias antes descriptas se presentan en las Tablas 27 y 30.

Previa a la realización de las irradiaciones, en todas las experiencias antes mencionadas se registraron los espectros electrónicos de absorción UV, los que fueron comparados con las de las mezclas CCl_4 -ROH concluyéndose que **3** era la única especie química capaz de absorber luz en el rango de longitudes de onda de excitación seleccionadas ($\lambda_{\text{exc}} > 320 \text{ nm}$).

E-7. Irradiación de soluciones de carbazol (3) en diferentes solventes en presencia de CCl_4 en atmósfera de O_2

Se preparó una solución disolviendo 50 mg de carbazol (0,239 mmol) en una mezcla de CCl_4 -EtOH (1:1) (50 ml) en un erlenmeyer de vidrio Pyrex (100 ml) al cual se le adosaba un agitador magnético. A continuación se burbujeó O_2 durante 15 minutos mientras se agitaba la solución suavemente y luego se cerró el sistema convenientemente.

Sobre una alícuota (2,00 ml) de la solución se registró el espectro electrónico de absorción UV empleando la metodología descripta en el punto E-1 y se determinó la absorbancia de dicha solución cuyo valor fue igual a 3,0 u. a. a $\lambda_{\text{exc}} > 320 \text{ nm}$ (rango de longitudes de onda seleccionado para efectuar la irradiación). Paralelamente, se registró el espectro electrónico de absorción UV de la mezcla CCl_4 -EtOH y por comparación de éste con el de la solución de **3** se concluyó que el

carbazol era la única especie capaz de absorber luz a dicha longitud de onda ($\lambda > 320$ nm).

La solución fue irradiada, empleando la metodología descrita en el punto E-6, durante 30 horas.

Finalizado el período de irradiación y luego del análisis cromatográfico habitual (ccd, CG y CG-EM) se caracterizaron, aislaron e identificaron los productos **14**, **15**, 1-carboetoxi carbazol (**20**) y 3-carboetoxi carbazol (**21**), además de haberse recuperado materia prima **3** inalterada.

Paralelamente se preparó una solución de **3** (50 mg, 0,239 mmol) en una mezcla de CCl₄-MeOH (1:1) (50 ml) y otra solución de **3**, de igual concentración en una mezcla de CCl₄-iso-PrOH (1:1) (50 ml) las que se transvasaron a sendos erlenmeyeres de vidrio Pyrex, adosándosele a cada uno de ellos un agitador magnético. Dichas soluciones fueron burbujeadas con O₂ durante 15 minutos mientras se agitaba suavemente el sistema y luego, los mismos fueron cerrados convenientemente.

Ambas soluciones fueron irradiadas durante 30 horas a temperatura ambiente (298 K) empleándose la metodología antes descrita.

Finalizado el período de irradiación y luego del análisis cromatográfico habitual (ccd, CG y CG-EM) se caracterizaron e identificaron los siguientes productos:

- a) de la solución metanólica se obtuvieron **14**, **15**, 1-carbometoxi carbazol (**23**) y 3-carbometoxi carbazol (**24**);
- b) de la solución isopropanólica se obtuvieron **14**, **15**, 1-carboisopropoxi carbazol (**25**) y 3-carboisopropoxi carbazol (**26**).

Los valores de los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos así como la conversión de la materia prima **3** obtenidos en las tres experiencias se presentan en la Tabla -27.

También se registraron los espectros electrónicos de absorción UV de las soluciones metanólica e isopropanólica de **3** respectivamente empleando la metodología antes descripta. En ambos casos se observó que el carbazol era la única especie química capaz de absorber luz a la longitud de onda de excitación ($\lambda > 320$ nm) seleccionada para efectuar las irradiaciones.

E-8. Irradiación de una solución etanólica de carbazol (3**) en presencia simultánea de CCl_4 y ciclohexeno en atmósfera abierta (aire).**

Se preparó una solución disolviendo 50 mg (0,239 mmol) de **3** en una mezcla de CCl_4 -EtOH (1:1) (50 ml) y se le agregaron 41 mg ($\delta = 0,8200$ g/ml; 0,50 mmol) de ciclohexeno. Esta se colocó en un erlenmeyer de vidrio Pyrex al que se le adosaba un refrigerante y un agitador magnético.

La solución fue irradiada durante 20 horas a temperatura ambiente empleando la metodología descripta en el punto E-6.

Finalizado el período de irradiación y luego del análisis cromatográfico habitual (ccd, CG y CG-EM) se aislaron, caracterizaron e identificaron los productos **14**, **15**, **20** y **21**, además de recuperarse la materia prima **3** inalterada.

Los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos y la conversión de la materia prima **3** se presentan en la Tabla -27.

E-9. Irradiación de una solución etanólica de carbazol (3**) en presencia simultánea de CCl_4 y α -metil estireno en atmósfera de O_2 .**

Se preparó una solución disolviendo 10 mg (0,0598 mmol) de **3** en una mezcla de CCl_4 -EtOH (1:1) (10 ml) a la que se le agregó 90,0 mg ($\delta = 0,909$ g / ml; PM: 118) de α -metil estireno. Esta solución se colocó en un tubo de vidrio Pyrex (15 ml) al

cual se le adosaba un agitador magnético. A continuación, se burbujeó O_2 a la solución durante 15 minutos mientras se agitaba suavemente y luego se cerró el sistema convenientemente.

Paralelamente, sobre una alícuota (2,00 ml) de la solución antes mencionada se registró el espectro electrónico de absorción UV empleando la metodología descrita en el punto E-1 y se determinó la absorbancia de dicha solución cuyo valor fue mayor que 3,0 u. a. a la longitud de onda de excitación ($\lambda > 320$ nm) seleccionada para efectuar la irradiación. Asimismo, se registró el espectro electrónico de absorción UV de una solución etanólica de α -metil estireno ($0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$) y se observó que dicho cromóforo no absorbía luz a la longitud de onda seleccionada ($\lambda_{\text{exc}} > 320$ nm). El mismo comportamiento espectroscópico presentaba la mezcla de CCl_4 -EtOH (1:1). A partir de estos resultados se concluye que el carbazol era la única especie capaz de absorber luz a la longitud de onda de excitación seleccionada ($\lambda > 320$ nm).

La solución fue irradiada durante 30 horas a temperatura ambiente empleando la metodología descrita en el punto E-6.

Finalizado el período de irradiación y luego del análisis cromatográfico habitual (ccd, CG y CG-EM) fueron caracterizados e identificados los siguientes productos:

Productos	Rendimiento Químico (%) ^(a)
1-Cloro carbazol	5,7
3-Cloro carbazol	28,9
1-Carboetoxi carbazol	0,7
3-Carboetoxi carbazol	0,4
Acido 2-fenil propiónico	62,7 ^(b)
2-Fenil-4,4,4-tricloro-1-buteno	25,3 ^(b)

^(a) Calculados por CG a partir de la concentración inicial de **3**. ^(b) Calculados por CG a partir de la concentración inicial de α -metil estireno.

E-10. Irradiación de soluciones etanólicas de carbazol (3**) en presencia de diferentes aceptores de electrones (polihalometanos) en atmósfera inerte (Ar).**

Se prepararon simultáneamente tres soluciones disolviendo 10 mg (0,0598 mmol) de **3** en EtOH (10 ml) y a cada una de ellas se le agregó un quencher (aceptor de electrones) diferente de manera que la concentración inicial de los mismos fuera igual a 5,00 mol.dm⁻³. Los quenchers seleccionados para efectuar las experiencias fueron: CHCl₃, CH₂Br₂ y CHBr₃. Cada una de las soluciones fueron transvasadas a tubos de vidrio Pyrex (15 ml) a los que se les adosaban un agitador magnético. A continuación se burbujeó Ar durante 15 minutos a cada una de las soluciones mientras se la agitaba suavemente y en forma constante. Luego se cerraron los sistemas convenientemente.

Se registraron los espectros electrónicos de absorción UV de cada una de las tres soluciones antes descriptas y se determinó que en todos los casos el valor de la absorbancia era igual a 3,0 u. a. a $\lambda_{exc} > 320$ nm, siendo ésta la longitud de onda de excitación seleccionada para efectuar las irradiaciones. Asimismo se prepararon las tres soluciones etanólicas antes mencionads pero en ausencia de **3** y se registraron

paralelamente los espectros electrónicos de absorción UV de las mismas, comprobándose que dichas soluciones no absorbían luz a la longitud de onda seleccionada ($\lambda > 320$ nm). Por comparación de los resultados obtenidos en las experiencias antes mencionadas se concluye que el carbazol era la única especie capaz de absorber luz a esa longitud de onda de excitación ($\lambda > 320$ nm) .

Las soluciones fueron irradiadas durante 30 horas a temperatura ambiente empleando la metodología descrita en el punto E-6.

Finalizado el período de irradiación y luego del análisis cromatográfico habitual (ccd, CG y CG-EM) se aislaron, caracterizaron e identificaron los fotoproductos que se detallan a continuación:

- (a) de la solución etanólica de **3** en presencia de CHCl_3 se obtuvieron: **14** y **15**;
- (b) de las soluciones etanólicas de **3** en presencia de CH_2Br_2 y CHBr_3 , respectivamente, se obtuvieron: 1-bromo carbazol (**27**) y 3-bromo carbazol (**28**), además de recuperarse parte de la materia prima **3** inalterada en los tres sistemas fotolizados antes mencionados.

Los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos y la conversión de la materia prima **3** se presentan en la Tabla -33.

Paralelamente, se preparó una solución disolviendo **3** (10 mg, 0,0598 mmol) y CBr_4 (17 mg, 53 mmol) en EtOH (10 ml), la que fue transvasada a un tubo de ensayos de vidrio Pyrex (15 ml) al cual se le adosaba un agitador magnético. Se burbujeó Ar durante 15 minutos mientras se mantenía la solución con agitación suave y constante. Finalizado dicho proceso se cerró el sistema convenientemente.

Previamente, se registró el espectro electrónico de absorción UV de la solución etanólica de **3** en presencia de CBr_4 empleando la metodología descrita en el punto E-1 y se determinó que el valor de absorbancia de dicha solución era mayor que 3,00 u.a. a la longitud de onda de excitación seleccionada ($\lambda > 320$ nm). Además, se preparó una solución etanólica de CBr_4 ($5,53 \times 10^{-2}$ mol.dm⁻³) y se registró el espectro

electrónico de absorción UV empleando la metodología antes descrita, determinándose que el CBr_4 no absorbía luz dentro del rango de longitudes de onda seleccionadas. De estas experiencias se concluye que **3** era la única especie química capaz de absorber luz a dicha longitud de onda de excitación antes mencionada.

La solución etanólica de **3** en presencia de CBr_4 fue irradiada durante 30 horas a temperatura ambiente empleando la metodología descrita en el punto E-6.

Finalizado el período de irradiación y luego del análisis cromatográfico habitual (ccd, CG y CG-EM) se aislaron, caracterizaron e identificaron los fotoproductos **27** y **28**, además de recuperarse parte de la materia prima **3** inalterada.

Los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos y la conversión de materia prima se presentan en la Tabla -33, Capítulo III.

E-11. Irradiación de una solución etanólica de carbazol (3**) en presencia de CBrCl_3 en atmósfera de oxígeno.**

Se preparó una solución disolviendo 10 mg (0,0598 mmol) de **3** y 11,84 mg ($\delta = 2,012$ g/ml, PM: 198) de CBrCl_3 en EtOH (10 ml) en un tubo de vidrio Pyrex (15 ml) al que se le adosaba un agitador magnético. A continuación se burbujeó O_2 a la solución durante 15 minutos manteniéndola con agitación suave y constante. Luego se cerró el sistema convenientemente.

Se registró el espectro electrónico de absorción UV de la solución empleando la metodología descrita en el punto E-1 y se comprobó que **3** era la única especie química capaz de absorber luz a la longitud de onda de excitación seleccionada ($\lambda > 320$ nm) y además se comprobó que la presencia de O_2 en el sistema no modificaba las propiedades electrónicas de **3**.

A continuación se irradió la solución etanólica de **3** en presencia de CBrCl_3 empleando la metodología descrita en el punto **E-6** durante 30 horas, a temperatura ambiente.

Finalizado el período de irradiación y luego del análisis cromatográfico habitual (ccd, CG y CG-EM) se caracterizaron e identificaron los fotoproductos que se detallan en la siguiente Tabla:

Fotoproductos	Rendimiento Químico (%) ^(a)
1-Bromo carbazol	4,5
3-Bromo carbazol	14,2
1-Carboetoxi carbazol	12,1
3-Carboetoxi carbazol	13,5
3-Bromo-1-carboetoxi carbazol	9,3
3-Bromo-6-carboetoxi carbazol	16,8

(a) Calculados por CG a partir de la concentración inicial de **3**.

además de diferentes dicarboetoxi carbazoles (CG y CG-EM) difíciles de separar por cromatografía preparativa (37% determinado por CG). En esta experiencia se consumió el 100% de la materia prima **3**.

E-12. Irradiación de soluciones etanólicas de carbazol (3**) en presencia de CHCl_3 y CHBr_3 en atmósfera de oxígeno.**

Se prepararon paralelamente dos soluciones disolviendo: (a) 10 mg (0,0598 mmol) de **3** en una mezcla de CHCl_3 -EtOH (1:1) (10,00 ml) y (b) 10 mg de **3** en una mezcla de CHBr_3 -EtOH (1:1) (10,00 ml), las que fueron transvasadas separadamente a tubos de ensayo de vidrio Pyrex (15 ml) a los que se les adosaba

un agitador magnético. Se burbujearon ambas soluciones con O₂ durante 15 minutos manteniéndose una constante agitación y luego se cerraron los sistemas adecuadamente.

Previamente se registraron los espectros electrónicos de absorción UV de ambas soluciones empleando la metodología descrita en el punto E-1 comprobándose que **3** era la única especie química capaz de absorber luz a $\lambda > 320$ nm y que el O₂ presente en dichos sistemas no afectaba las propiedades electrónicas de **3**.

Ambas soluciones fueron irradiadas durante 30 horas a temperatura ambiente (298 K) empleando la metodología descrita en el punto E-6.

Finalizado el período de irradiación y luego del análisis cromatográfico habitual se caracterizaron e identificaron los productos que se detallan a continuación:

- (i) de la solución (a) se obtuvieron **14**, **15**, 1-carboxaldehído carbazol (**31**) y 3-carboxaldehído carbazol (**32**);
- (ii) de la solución (b) se obtuvieron **27**, **28**, **32**, 6-bromo-3-carboxaldehído carbazol (**58**) y 1-bromo-6-carboxaldehído carbazol (**30**), siendo la conversión de la materia prima **3** igual a 95%.

Los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos se presentan en la Tabla -28, Capítulo III.

E-13. Irradiación de una solución de carbazol (3**) fotosensibilizada por dicloruro de tris-(2,2'-bipiridil) rutenio (II) hexahidrato (Ru(biPy)₃Cl₂·6H₂O).**

Se preparó una solución disolviendo 100 mg (0,0598 mmol) de **3** en 100 ml de una mezcla de CCl₄-MeOH (1:1) a la que se agregaron 55,39 mg (0,074 mmol) de Ru(biPy)₃Cl₂. La solución se la colocó en un erlenmeyer de vidrio Pyrex (150 ml) al cual se le adosaba un refrigerante y un agitador magnético.

Previamente se registró el espectro electrónico de absorción UV de la solución preparada, empleando la metodología descrita en el punto E-1. Se determinó la absorbancia de dicha solución cuyo valor fue mayor que 2 u.a. a $\lambda_{\text{exc}} > 400 \text{ nm}$ (rango de longitudes de onda de excitación seleccionado para efectuar las irradiaciones). Paralelamente, se registró el espectro electrónico de absorción de una solución de **3** en una mezcla de $\text{CCl}_4\text{-MeOH}$ (1:1) de concentración $5,98 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$, el que fue comparado con el espectro de absorción UV de la solución antes descrita y se concluyó que el $\text{Ru}(\text{biPy})_3\text{Cl}_2$ era la única especie química presente en la solución capaz de absorber luz en el rango de longitudes de onda de excitación seleccionado.

La solución fue irradiada durante 52 horas a temperatura ambiente (298 K) mediante refrigeración externa, empleando una lámpara externa de tungsteno (Philips, 300W) ubicada a 15 cm del erlenmeyer.

El avance de la reacción fue monitoreada como se describe en el punto E-1, no realizándose el ensayo de iones cloruros dado que el complejo de rutenio contenía iones cloruros. Tampoco se tituló la fase acuosa para la determinación de pH. Luego de evaporar el extracto orgánico a presión reducida, del residuo sólido obtenido fueron caracterizados e identificados en la forma habitual, los productos **14** (0,5%) y **15** (1,1%), además de recuperarse un 95% de la materia prima **3** inalterada.

A continuación se preparó una solución metanólica de **3** ($5,98 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) (volumen de la solución: 100 ml) a la que se le agregaron 55,93 mg (0,074 mmol) de $\text{Ru}(\text{biPy})_3\text{Cl}_2$. Dicha solución fue colocada en un erlenmeyer (150 ml) y mantenida en la oscuridad por un período de 52 horas a temperatura ambiente. Completado dicho período luego del análisis cromatográfico (ccd y CG) se evaporó la solución a presión reducida obteniéndose un residuo sólido del que se recuperó la materia prima **3** así como el fotosensibilizador inalterados.

E-14. Estudio del efecto combinado de la presencia de sales inorgánicas (cloruros) y aceptores de electrones en solución etanólica de carbazol (3).

En esta experiencia se utilizaron como aceptores de electrones *p*-diciano benceno, *p*-cloro benzonitrilo, *p*-metoxi benzonitrilo y ácido *tere-ftálico*, y las siguientes sales inorgánicas: cloruro de litio (LiCl) y cloruro de sodio (NaCl).

Se preparó una solución disolviendo 100 mg (0,0589 mmol) de **3** en 100 ml de EtOH y a continuación se agregaron 19,20 mg (0,150 mmol) de *p*-diciano benceno y 378 mg (9,0 mmol) de LiCl. La solución se colocó en un erlenmeyer de vidrio Pyrex (125 ml) al cual se le adosó un refrigerante y un agitador magnético.

Se tomó una alícuota (2,00 ml) de la solución y se registró el espectro electrónico de absorción UV empleando la metodología descrita en el punto E-1. Se determinó la absorbancia de dicha solución cuyo valor fue mayor que 3,0 u. a. a $\lambda_{\text{exc}} > 320$ nm (longitud de onda de excitación seleccionada para efectuar las irradiaciones). Asimismo, se preparó una solución etanólica de *p*-diciano benceno y LiCl de igual concentración molar que la antes mencionada pero en ausencia de **3** y se registró el espectro electrónico UV de dicha solución, comprobándose que el *p*-diciano benceno no absorbe luz a la longitud de onda de excitación seleccionada ($\lambda_{\text{exc}} > 320$ nm). Además, se preparó otra solución etanólica de **3** ($5,98 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³) en presencia de LiCl (378 mg) y se registró el espectro electrónico de absorción de dicha solución comprobándose que la misma absorbía luz a la λ_{exc} seleccionada ($A > 3,0$ u. a.). De estas experiencias se concluye que: (i) **3** era la única especie química capaz de absorber luz a la λ_{exc} seleccionada y (ii) el LiCl no modificaba el espectro electrónico de absorción UV de **3**.

La solución fue irradiada durante 30 horas manteniéndola a temperatura ambiente (298 K) empleando la metodología descrita en el punto E-1. El avance de la reacción fue monitoreado en la forma habitual y al finalizar el período de

irradiación, luego del análisis cromatográfico (ccd y CG), se recuperó tanto la sustancia de partida (**3**) así como el LiCl y el *p*-diciano benceno inalterados.

Paralelamente, se prepararon una serie de soluciones etanólicas de **3** ($5,98 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³) en las que se le disolvieron 378 (9,0 mmol) de LiCl y a cada una de ellas se les agregó un aceptor de electrones diferente: 22,20 mg (0,15 mmol) de ácido *tere-ftálico*; 20,75 mg (0,150 mmol) de *p*-cloro benzonitrilo y 19,95 mg (0,150 mmol) de *p*-metoxi benzonitrilo.

Dichas soluciones fueron irradiadas empleando la metodología antes descripta durante 30 horas. Finalizado el período de irradiación y luego del análisis cromatográfico habitual se recuperó tanto la sustancia de partida (**3**) así como el LiCl y los diferentes aceptores de electrones inalterados.

Cabe señalar que no se empleó a la 2,4,7-trinitro fluorenona como aceptor de electrones ya que cuando se preparó una solución etanólica de **3** ($5,98 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³) en presencia de 378 mg de LiCl y se le agregó 47,25 mg (0,150 mmol) de 2,4,7-trinitro fluorenona se formó inmediatamente un precipitado color marrón debido a la formación del complejo de transferencia de carga entre el carbazol y la 2,4,7-trinitro fluorenona, ambos en el estado electrónico fundamental, el que luego de filtrado fue caracterizado por su p.f.: 124 °C (124-125°C (15)).

E-15. Irradiación de soluciones etanólicas de carbazol (3**) en presencia de Cl₂ (g) y en presencia simultánea de Cl₂ y CCl₄.**

Se preparó una solución disolviendo 100 mg (0,598 mmol) de **3** en EtOH (100 ml) y a dicha solución, contenida en un erlenmeyer de vidrio Pyrex (150 ml), se le burbujó Cl₂ (g) hasta saturación (tiempo de burbujeo: 15 minutos). Durante el burbujeo se protegió la solución de la luz del medio ambiente. Finalizado el período de burbujeo se cerró el sistema adecuadamente.

El Cl_2 (g) se generó empleando la técnica descrita en la literatura (140) por reacción del KMO_4 (cristales bisublimados, Merck, p. a.) con HCl 37%.

La solución fue irradiada empleando la metodología descrita en el punto E-1. El tiempo de irradiación fue de 17 horas y el sistema fue mantenido a temperatura ambiente (25°C).

Finalizado el período de irradiación y luego del análisis cromatográfico habitual (ccd y CG) se observó que se formaba 2% de **15**, además de haberse recuperado casi la totalidad de la materia prima **3** inalterada.

Paralelamente se preparó una solución disolviendo 100 mg (0,0598 mmol) de **3** en una mezcla de EtOH-CCl_4 (1:1) (100 ml) en un erlenmeyer de vidrio Pyrex (150 ml) y a continuación se le burbujeó Cl_2 (g) hasta saturación (15 minutos). Finalizado el período de burbujeo se cerró el sistema adecuadamente.

Dicha solución fue irradiada empleando la metodología antes mencionada durante 20 horas, manteniéndose el sistema a temperatura ambiente (298 K).

Finalizado el período de irradiación y luego del análisis cromatográfico habitual (ccd y CG) fueron aislados, caracterizados e identificados los siguientes fotoproductos **14** (2,6%), **15** (18,7%), **20** (4,7%) y **21** (6,4%), además de recuperarse parte de la materia prima **3** inalterada.

E-16. Irradiación de soluciones etanólicas de 3 en presencia de CCl_4 y bases inorgánicas (KOH , Na_2CO_3 y NH_3).

Se preparó una solución disolviendo 100 mg (0,598 mmol) de **3** en 100 ml de una mezcla de $\text{CCl}_4\text{-EtOH}$ (1:1) y a continuación se agregaron 1,06 g de Na_2CO_3 . La solución se colocó en un erlenmeyer de vidrio Pyrex (150 ml) al cual se le adosaba un agitador magnético y un refrigerante.

Previamente se registró el espectro electrónico de absorción UV de dicha solución empleando la metodología descrita en el punto E-1 y se observó que la presencia de la sal inorgánica no modificaba el espectro de absorción UV de **3** cuando el mismo fue comparado con el de otra solución etanólica de **3** en ausencia de Na_2CO_3 .

La solución fue irradiada durante 20 horas a temperatura ambiente (298 K) empleando la metodología descrita en el punto E-1.

Finalizado el período de irradiación, se determinó que la solución fotolizada alcanzaba un pH igual a 3 pero no se dosó la presencia de iones cloruros (ensayo de $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3/\text{EtOH}$) debido a que se obtendría un falso positivo por la interferencia de los aniones CO_3^{2-} . Luego del análisis cromatográfico habitual se caracterizaron e identificaron los fotoproductos **14** (3,2%) y **15** (26,5%) recuperándose un 70% de materia prima **3** inalterada.

Paralelamente se preparó una solución etanólica disolviendo 50 mg (0,348 mmol) de **3** en 50 ml de una mezcla de CCl_4 -EtOH (1:1) y a continuación se agregaron 600 mg de KOH. La solución se colocó en un erlenmeyer de vidrio Pyrex (150 ml) al cual se le adosaba un agitador magnético y un refrigerante. Dicha solución fue irradiada durante 20 horas a temperatura ambiente (298 K) empleando la metodología antes descrita.

Finalizada la irradiación, se determinó que la solución fotolizada presentaba un pH igual a 8 y luego del análisis cromatográfico habitual se caracterizaron e identificaron los fotoproductos 1,3,6-triclorocarbazol (**18**, 1,5%) y 1,3,6,8-tetracloro carbazol (**19**, 5%), recuperándose un 90 % de materia prima.

A continuación se preparó una solución disolviendo 100 mg (0,598 mmol) de **3** en 100 ml de una mezcla de CCl_4 -EtOH (1:1), la que se colocó en un erlenmeyer de vidrio Pyrex (150 ml) al cual se le adosaba un agitador magnético. El erlenmeyer fue

cerrado convenientemente con un septum con el objeto de poder así burbujear NH_3 (g) durante la irradiación.

La solución fue irradiada durante 30 horas a temperatura ambiente (298 K) empleando la metodología antes descripta.

Finalizado el período de irradiación, se determinó que el pH de la solución era igual a 8 y luego del análisis cromatográfico habitual se determinó que no hubo reacción, recuperándose la totalidad de la materia prima.

F. Reacciones de transferencia electrónica fotoinducida del carbazol y de los N-acil carbazoles empleando un banco óptico.

F-1. Irradiación de una solución etanólica de N-acetil carbazol (1) en presencia de CCl_4 bajo atmósfera inerte.

Se preparó una solución disolviendo 10 mg (0,0478 mmol) de **1** en 10 ml de una mezcla de CCl_4 -EtOH (1:1). Se tomaron 2,00 ml de la solución los que fueron transvasados a una cuba espectrofotométrica de cuarzo de boca esmerilada (1 cm de paso óptico) a la que se le adosaba un adaptador con robinete de teflón que permitía modificar la atmósfera del sistema y así se burbujegó Ar seco durante 10 minutos en dicha solución. A continuación se registró el espectro electrónico de absorción UV de la solución y se determinó el valor de la absorbancia de la misma el que fue mayor que 3,0 u. a. a λ_{exc} : 313 nm (longitud de onda de excitación seleccionada para efectuar las irradiaciones). Dicho espectro se comparó con el de la mezcla de solventes con que se preparó la solución antes mencionada y se concluyó que **1** era la única especie química capaz de absorber luz a la longitud de onda de excitación seleccionada.

Paralelamente, la solución fue ubicada a 30 cm de la fuente de luz en un banco óptico y se interpuso entre la cuba y la fuente, un filtro de interferencia (Schott, λ_{exc} : 313 nm, ancho de paso de banda 5 nm) a 15 cm de la fuente luminosa.

La fuente empleada fue una lámpara de Hg de alta presión (Lamp-housing, Ealig Co., 1000 W) provista de una lente colimadora de cuarzo que enfocaba el haz de luz en la solución a irradiar.

La solución fue irradiada durante 135 minutos a temperatura ambiente y el avance de la reacción fue seguido cualitativamente por ccd y cuali- y cuantitativamente por CG, identificándose los fotoproductos **3**, **14**, **15**, **16**, **37** y **38** por comparación de sus tiempos de retención con los de las muestras auténticas.

Finalizada la irradiación, se observó que la solución alcanzaba un pH ácido y que también se formaban iones cloruros (ensayo: $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3/\text{EtOH}$).

También se determinó la eficiencia cuántica de desaparición de materia prima **1** (ϕ_1) empleando la metodología descrita en el punto **D-16** cuyo valor se muestra en la Tabla -46.

Finalmente, se tomó otra alícuota de 2,00 ml de la solución inicial y luego de transvasarla a una cuba espectrofotométrica, se le burbujeó Ar (seco) y se la mantuvo en reposo en la oscuridad durante 24 horas. Finalizado dicho período, no se detectó cambio alguno de pH en la solución ni la presencia de iones cloruros, recuperándose la materia prima **1** inalterada, la que fue identificada en la forma habitual (ccd, CG y CG-EM).

Paralelamente se prepararon dos soluciones disolviendo 10 mg (0,0478 mmol) de **1** en: (a) 10 ml de una mezcla de CCl_4 -EtOH (9:1) y (b) 10 ml de una mezcla de CCl_4 -EtOH (1:9). Se tomaron 2,00 ml de cada solución las que fueron transvasadas a sendas cubas espectrofotométricas de cuarzo y se les burbujeó simultáneamente Ar (seco) durante 10 minutos.

Previamente, se registraron los espectros electrónicos de absorción UV de dichas soluciones empleando la metodología antes descrita y se determinó que los valores de las absorbancias de dichas soluciones eran mayores que 3,0 u. a. a λ_{exc} : 313 nm. Por comparación de dichos espectros con aquéllos de los solventes con que se prepararon las respectivas soluciones antes mencionadas ((a) y (b)), se concluyó que **1** era la única especie química capaz de absorber luz a λ_{exc} : 313 nm.

A continuación las soluciones (a) y (b) fueron irradiadas durante 120 minutos a temperatura ambiente (298 K) empleando la metodología antes descrita. Completado el período de irradiación de dichas soluciones, se aislaron, caracterizaron e identificaron en la forma habitual (ccd, CG y CG-EM) los fotoproductos **3**, **14**, **15**, **16**, **37** y **38**, además de recuperarse materia prima **1** inalterada.

En ambos sistemas fotolizados se observó que las soluciones alcanzaban un pH ácido y que se formaban iones cloruros (ensayo: $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3/\text{EtOH}$).

Además, se determinaron las eficiencias cuánticas de desaparición de **1** (ϕ_1) empleando la metodología descrita en el punto D-16 cuyos valores se muestran en la Tabla -46.

F-2. Irradiación de una solución etanólica de N-benzoil carbazol (2) en presencia de CCl_4 en atmósfera inerte.

Se preparó una solución disolviendo 10 mg (0,0369 mmol) de **2** en 10 ml de una mezcla de CCl_4 -EtOH (1:1) y se tomaron 2,00 ml de la misma, los que fueron transvasados a una cuba espectrofotométrica de cuarzo. Al sistema se burbujeó Ar (seco) durante 10 minutos y se registró el espectro electrónico de absorción UV de la solución empleando la misma metodología descrita en el punto F-1. De esta

manera se concluyó que **2** era la única especie química capaz de absorber luz a λ_{exc} : 313 nm (longitud de onda seleccionada para efectuar las irradiaciones).

A continuación, la solución fue irradiada durante 135 minutos a temperatura ambiente empleando la metodología descrita en el punto **F-1**.

Finalizado el período de irradiación y luego del análisis cromatográfico habitual (ccd, CG y CG-EM) se aislaron, caracterizaron e identificaron los fotoproductos **3**, **14**, **15**, **42** y **43**, además de recuperarse materia prima **2** inalterada.

La solución fotolizada presentaba un pH ácido y también se formaron iones cloruros (ensayo: $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3/\text{EtOH}$).

También se determinó la eficiencia cuántica de desaparición de **2** (ϕ_2) empleando la metodología descrita en el punto **D-16**, mostrándose su valor en la Tabla -49.

Paralelamente, se tomó una alícuota de 2,00 ml de la solución inicial de **2** la que fue transvasada a una cuba espectrofotométrica, se le burbujeó Ar seco y se la mantuvo en reposo en la oscuridad durante 24 horas. Finalizado dicho período, y luego del análisis cromatográfico habitual (ccd, CG y CG-EM) se recuperó la totalidad de la materia prima **2** inalterada, no detectándose cambio alguno de pH en la solución ni la presencia de iones cloruros (ensayo: $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3/\text{EtOH}$).

F-3. Irradiación de una solución etanólica de carbazol (3) en presencia de CCl_4 en atmósfera inerte.

Se preparó una solución disolviendo 10 mg (0,0478 mmol) de **3** en 10 ml de una mezcla de CCl_4 -EtOH (1:1) y una alícuota de 2,00 ml de dicha solución fue transvasada a una cuba espectrofotométrica de cuarzo, a la que se le burbujeó Ar (seco) durante 10 minutos. En una primera etapa, se registró el espectro electrónico de absorción UV de la solución empleando la metodología descrita en el punto **F-1**

concluyéndose que **3** era la única especie química capaz de absorber luz a λ_{exc} : 313 nm, siendo ésta la longitud de onda de excitación seleccionada para efectuar la irradiación.

A continuación, la solución de **3** fue irradiada durante 135 minutos a temperatura ambiente empleando la misma metodología descrita en el punto F-1.

Finalizado dicho período de irradiación y luego del análisis cromatográfico habitual (ccd, CG y CG-EM) se caracterizaron e identificaron los fotoproductos **3**, **14**, **15** y **16**, habiéndose alcanzado una conversión de **3** igual a 95%. Además, la solución fotolizada presentaba un pH ácido así como también se detectó la presencia de iones cloruros (ensayo: $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3/\text{EtOH}$).

Paralelamente, se determinó la eficiencia cuántica de desaparición de **3** (ϕ_3) empleando la metodología descrita en el punto D-16.

Finalmente, se tomaron 2,00 ml de la solución inicial de **3** los que fueron transvasados a una cuba espectrofotométrica de cuarzo y luego de burbujear Ar (seco) durante 10 minutos, fueron dejados en reposo en la oscuridad durante 24 horas. Al cabo de dicho período no se detectó cambio alguno del pH ni tampoco la presencia de iones cloruros (ensayo: $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3/\text{EtOH}$), recuperándose la materia prima **3** inalterada (ccd y CG).

F-4. Irradación de soluciones bencénicas de N-acetil carbazol (1) en presencia de CCl_4 bajo atmósfera inerte.

Se prepararon simultáneamente cuatro soluciones bencénicas en matraces de 10 ml, disolviendo en cada uno de ellos 10 mg (0,0478 mmol) de **1** a las que se le agregaron respectivamente: (a) 136 mg (1,072 mmol, $\delta = 1,595 \text{ g.cm}^{-3}$) de CCl_4 ; (b) 903 mg de CCl_4 ; (c) 1634 mg de CCl_4 y (d) 9030 mg de CCl_4 y en todos los casos se

llevó a volumen con benceno (10 ml). Cada una de las soluciones fue burbujeada con Ar seco empleando la metodología descrita en el punto F-1.

En una primera etapa se registraron los espectros electrónicos de absorción UV de cada una de las soluciones, empleando la técnica descrita en el punto F-1 y se concluyó en todos los casos que **1** era la única especie química capaz de absorber luz a λ_{exc} : 313 nm (longitud de onda de excitación seleccionada para efectuar las irradiaciones).

A continuación, dichas soluciones fueron irradiadas durante 135 minutos a temperatura ambiente (298 K) empleando la metodología descrita en el punto F-1. Finalizado dicho período de irradiación y luego del análisis cromatográfico habitual (ccd, CG y CG-EM) de dichas soluciones ((a), (b), (c) y (d)) se aislaron, caracterizaron e identificaron los fotoproductos **3**, **4** y **5**, además de recuperarse materia prima **1** inalterada. Los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos y la conversión de **1** se presentan en la Tabla -69 (ver Capítulo V, página 326). Además, se observó que las soluciones fotolizadas ((a), (b), (c) y (d)) no presentaban pH ácido ni se detectó la presencia de iones cloruros (ensayo: $AgNO_3/HNO_3/EtOH$).

Finalmente se determinaron las eficiencias cuánticas de desaparición de **1** (ϕ_1) empleando la metodología descrita en el punto D-16, cuyos valores se presentan en la Tabla -69.

F-5. Irradiación de una solución de N-acetil carbazol (1**) en acetonitrilo en atmósfera inerte.**

Se preparó una solución disolviendo 10 mg (0,0478 mmol) de **1** en una mezcla de MeCN- CCl_4 (1:1) (10 ml) y se tomaron 2,00 ml de la misma, los que fueron

transvasados a una cuba espectrofotométrica con las características antes mencionadas y se burbujeó Ar seco durante 10 minutos.

Previamente, se registró el espectro electrónico de absorción UV de dicha solución empleando la metodología descrita en el punto F-1 concluyéndose que **1** era la única especie química capaz de absorber luz a λ_{exc} : 313 nm, siendo ésta la longitud de onda de excitación seleccionada para efectuar la irradiación.

A continuación, se irradió la solución de **1** durante 135 minutos a temperatura ambiente (298 K) empleando la metodología descrita en el punto F-1.

Finalizado el período de irradiación y luego del análisis cromatográfico habitual (ccd, CG y CG-EM) se caracterizaron e identificaron los fotoproductos **3**, **4**, **5**, **14**, **15**, **37** y **38**, recuperándose parte de la materia prima **1** inalterada. Además, la solución fotolizada presentaba un pH ácido y se detectó la presencia de iones cloruros (ensayo: $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3/\text{EtOH}$).

Paralelamente, se determinó la eficiencia cuántica de desaparición de **1** (ϕ_1) empleando la metodología descrita en el punto D-16, cuyo valor se muestra en la Tabla -69 (ver Capítulo V, página 326).

F-6. Estudio de la estabilidad térmica (proceso oscuro) de soluciones etanólicas de N-acetil carbazol y N-benzoil carbazol frente al cambio del pH.

En una primera etapa se preparó una solución disolviendo 10 mg (0,0489 mmol) de **1** y 1 ml de una solución acuosa de ftalato ácido de potasio e hidróxido de sodio (solución buffer: pH 4,00 (+ 0,02) u. a.; AnalytiCals, Carlo Erba) en EtOH (10 ml), la que fue dejada en reposo y en la oscuridad durante 195 minutos.

El avance de la reacción de hidrólisis de **1** se siguió por CG y para ello se tomaron alícuotas (2 μl) a distintos intervalos de tiempo: 0, 60, 130 y 195 minutos. A

partir de los cromatogramas obtenidos se concluyó que el N-acetil carbazol se hidrolizaba en un 1,9 % a carbazol cuando el pH de la solución era igual a 4,00 u. a..

A continuación, se preparó otra solución disolviendo 10 mg (0,0478 mmol) de **1** y 9,86 μ l de una solución de HCl (37%) en EtOH (10 ml), la que fue dejada en reposo en la oscuridad durante 65 minutos. El avance de la reacción de hidrólisis de **1** se siguió por CG tomándose alícuotas (2 μ l) a tiempos: 0, 7, 12, 22, 32 y 65 minutos. El análisis cromatográfico permitió concluir que el N-acetil carbazol se hidrolizaba un 90% a carbazol cuando el pH de la solución era igual a 2,0 u. a. requiriendo un intervalo de tiempo de 65 minutos.

Paralelamente, se prepararon dos soluciones etanólicas de N-benzoíl carbazol de la siguiente manera: (a) se disolvieron 10 mg (0,0369 mmol) de **2** y 1,0 ml de una solución buffer de pH: 4,00 (+0,02) u. a. en 10 ml de EtOH y (b) se disolvieron 10 mg (0,0369 mmol) de **2** y 9,8 ml de HCl (37% p/v) en 10 ml de EtOH. Ambas soluciones fueron dejadas en la oscuridad y en reposo durante 200 minutos. El avance de la reacción de hidrólisis de ambas soluciones se siguió por CG empleando la metodología antes descrita. El análisis de los cromatogramas obtenidos nos permitió concluir que el N-benzoíl carbazol no se hidrolizaba a carbazol cuando el pH de la solución era igual a 4,00 u. a. durante los 200 minutos, mientras que cuando el pH de la solución era igual a 2,00 u. a. se observó que **2** se hidrolizaba un 17,1% a carbazol a los 200 minutos de reacción.

G. Espectroscopía electrónica.**G-1. Efecto de la concentración de N-acetil carbazol (1), N-benzoil carbazol (2) y carbazol (3) en los espectros electrónicos de absorción UV.**

Se prepararon una serie de soluciones de cada carbazol en solventes tales como: EtOH, CH₂Cl₂, CHCl₃ y CCl₄, variándose la concentración del sustrato entre 10⁻⁵ y 10⁻² mol.dm⁻³ (1: 4,78x10⁻⁵-4,78x10⁻² mol.dm⁻³; 2: 3,69x10⁻⁵-3,69x10⁻² mol.dm⁻³ y 3: 5,98x10⁻⁵-5,98x10⁻² mol.dm⁻³). Se tomaron 3,00 ml de cada solución, los que fueron transvasados a una cuba espectrofotométrica de cuarzo (Hellma N° 100 QS, paso óptico: 1 cm) y se registraron los espectros electrónicos de absorción UV de cada una de las soluciones, a temperatura ambiente, empleándose como referencia el solvente con el que se preparó la solución. Los espectros registrados se presentan en las Figuras -3(a), 3(b) y 3(c) (ver Capítulo I). Las longitudes de onda de máximos de absorción ($\lambda_{\text{max}}(\text{abs})$) obtenidos para cada solución se presentan en el Capítulo I, página 5 para el carbazol y página 6 para el N-acetil carbazol y el N-benzoil carbazol.

G-2. Efecto de la concentración de N-acetil carbazol, N-benzoil carbazol y carbazol en los espectros electrónicos de emisión fluorescentes.

Haciendo uso de las soluciones cuya preparación se describe en G-1, se tomaron 3,00 ml de cada una, se transvasaron a cubas espectrofotométricas de cuarzo de cuatro caras transparente (Hellma N° 111 QS; paso óptico: 1 cm) y se registraron los espectros electrónicos de emisión fluorescentes (longitudes de onda de excitación seleccionadas: 280, 310 y 370 nm).

Los valores de longitud de onda correspondientes a máximos de emisión fluorescentes ($\lambda_{\max}(\text{em})$) y las intensidades relativas de emisión fluorescente (I_{rel}) se presentan en las Tablas -3, -5(a) y -6(a), respectivamente para el carbazol, N-acetil carbazol y N-benzoil carbazol (ver Capítulo I), habiéndose efectuado estas mediciones a temperatura ambiente y bajo atmósfera normal en EtOH, CH_2Cl_2 , CHCl_3 y CCl_4 .

G-3. Efecto de la concentración de N-acetil carbazol, N-benzoil carbazol y carbazol en los espectros electrónicos de excitación fluorescente.

Se usaron en estas experiencias las mismas soluciones cuya preparación se describe en el punto G-1. Se seleccionaron longitudes de onda de emisión fluorescente ($\lambda_{\max}(\text{em})$) adecuadas para cada uno de los sustratos estudiados. Los valores de longitudes de onda máximos de excitación ($\lambda_{\max}(\text{exc})$) registrados y los correspondientes valores de las intensidades relativas de excitación obtenidos a temperatura ambiente, bajo atmósfera normal se presentan en las Tablas -4, -5(b) y -6(b), respectivamente para **3**, **1** y **2**, indicándose en cada caso los valores obtenidos en EtOH, CH_2Cl_2 , CHCl_3 y CCl_4 .

G-4. Estudio del quenching de la emisión fluorescente del carbazol por polihalometanos en diferentes solventes a temperatura ambiente.

Se prepararon una serie de soluciones de carbazol ($5,98 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; 10 ml) en solventes tales como: MeCN, EtOH, iso-PrOH y ter-BuOH, y paralelamente se prepararon una serie de soluciones de CCl_4 ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) en los mismos solventes.

Se tomaron 2,00 ml de una solución de carbazol en EtOH, los que fueron transvasados a una cuba espectrofotométrica de cuarzo (cuatro caras transparentes, Hellma N° 111 QS, paso óptico: 1 cm) y se registró el espectro electrónico de emisión fluorescente a λ_{exc} : 310 nm a temperatura ambiente y bajo atmósfera normal, determinándose el valor de la intensidad relativa de emisión fluorescente (I_0) a la longitud de onda de emisión fluorescente ($\lambda_{max}(em)$: 359 nm) de **3**. A continuación, se agregaron sucesivamente 10 μ l de la solución etanólica de CCl_4 y por cada agregado se determinó el valor de la intensidad relativa de emisión fluorescente (I) de **3** a la misma $\lambda_{max}(em)$, habiéndose variado la concentración inicial de CCl_4 entre $5,0 \times 10^{-5}$ y $5,0 \times 10^{-4}$ mol.dm⁻³. Con los valores obtenidos de I_0 , I y conociéndose la concentración de CCl_4 para cada valor de I , se representó gráficamente la ecuación de Stern - Volmer ($I_0/I = 1 + K_{SV} \cdot [Q]$, donde Q es el quencher (CCl_4)) obteniéndose la recta descrita por dicha ecuación. Por aplicación del método de cuadrados mínimos, se optimizó la recta obtenida y de la pendiente de dicha recta se obtuvo el valor de K_{SV} cuando el quencher fue CCl_4 y el solvente fue EtOH. Procediendo de la misma manera, se determinaron los valores de la K_{SV} para cada uno de los otros solventes antes mencionados, siendo el quencher el CCl_4 . Los valores obtenidos de K_{SV} para el CCl_4 en cada uno de los solventes (MeCN, EtOH, iso-PrOH y ter-BuOH) se presentan en la Tabla -9 (ver Capítulo II).

Asimismo, se determinaron los valores de las K_{SV} para cada uno de los halometanos seleccionados (CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, 1,2-dibromo etano, $CHBr_3$, CBr_4) en los cuatro solventes antes mencionados, empleándose la metodología antes descrita. La concentración inicial de los halometanos fue variada entre $5,0 \times 10^{-5}$ y $5,0 \times 10^{-4}$ mol.dm⁻³, mientras que cuando se usó CH_2Cl_2 la concentración fue variada entre $5,0 \times 10^{-4}$ y $5,0 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³. Los valores obtenidos de las K_{SV} se presentan en la Tabla -9 (ver Capítulo II).

G-5. Estudio del quencheo de la emisión fluorescente del N-acetil carbazol y N-benzoil carbazol por halometanos en diferentes solventes a temperatura ambiente.

Se prepararon una serie de soluciones de N-acetil carbazol ($4,78 \times 10^{-5}$ mol. dm^{-3}) en diferentes solventes tales como: MeCN, EtOH, iso-PrOH y ter-BuOH. Paralelamente, se prepararon simultáneamente una serie de soluciones de los quenchers (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 , CHBr_3 , CBr_4 , 1,2-dibromo etano) de concentración inicial igual a $1,0 \times 10^{-2}$ mol. dm^{-3} en cada uno de los solventes antes mencionados. Se determinaron los valores de las constantes de Stern-Volmer (K_{SV}) a temperatura ambiente (298 K) y bajo atmósfera normal, empleándose la metodología descrita en el punto G-4, cuyos valores se presentan en la Tabla -13 (ver Capítulo II).

Paralelamente, se prepararon una serie de soluciones de N-benzoil carbazol ($3,69 \times 10^{-5}$ mol. dm^{-3}) en solventes tales como: MeCN, EtOH, iso-PrOH y ter-BuOH y haciendo uso de las mismas soluciones de los quenchers antes indicadas, se determinaron los valores de las constantes de Stern - Volmer (K_{SV}) a temperatura ambiente y bajo atmósfera normal empleándose la metodología antes descrita. Dichos valores se presentan en la Tabla -16 (ver Capítulo II).

G-6. Efecto de la temperatura en el estudio del quencheo de la emisión fluorescente del carbazol, N-acetil carbazol y N-benzoll carbazol por el CCl_4 en EtOH.

Se prepararon soluciones etanólicas de: (i) carbazol ($5,98 \times 10^{-5}$ mol. dm^{-3} ; 10 ml); (ii) N-acetil carbazol ($4,78 \times 10^{-5}$ mol. dm^{-3} ; 10 ml); (iii) N-benzoil carbazol ($3,69 \times 10^{-5}$ mol. dm^{-3} ; 10 ml) y (iv) CCl_4 ($1,0 \times 10^{-2}$ mol. dm^{-3} ; 10 ml).

Se determinaron los valores de las constantes de Stern-Volmer (K_{SV}) bajo atmósfera normal para cada uno de los donores de electrones (1, 2 y 3) empleándose la metodología descrita en el punto G-4 pero a diferentes temperaturas, las que se detallan a continuación: 283, 288, 293, 298 y 308 K. Los valores obtenidos de K_{SV} se presentan en las siguientes tablas: para el carbazol, Tabla -12; para el N-acetil carbazol, Tabla -15 y para el N-benzoil carbazol, Tabla -18 (ver Capitulo II).

G-7. Efecto de la concentración del carbazol en el estudio del quenching de su emisión fluorescente por CCl_4 en EtOH.

Se prepararon una serie de soluciones etanólicas de 3 de concentración (a) $5,98 \times 10^{-6}$ mol.dm⁻³, (b) $5,98 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³ (c) $2,99 \times 10^{-4}$ mol.dm⁻³ y (d) $5,98 \times 10^{-4}$ mol.dm⁻³. Paralelamente, se prepararon dos soluciones etanólicas de CCl_4 de concentración (e) $1,0 \times 10^{-2}$ mol.dm⁻³ y (f) $1,0 \times 10^{-1}$ mol.dm⁻³. Se determinaron los valores de las constantes de Stern-Volmer (K_{SV}) empleando la metodología descrita en el punto G-5, haciendo uso de la solución (e) para quenchear la emisión fluorescente de las soluciones (a) y (b), mientras que se hizo uso de la solución (f) para quenchear la emisión fluorescente de las soluciones (c) y (d). Los valores de K_{SV} determinados se presentan en la Tabla -70.

G-8. Determinación del tiempo de vida media de fluorescencia (τ_f) de N-acetil carbazol y N-benzoil carbazol.

Se prepararon una serie de soluciones disolviendo 10 mg (0,0478 mmol) de N-acetil carbazol en 10 ml de solvente tales como EtOH y CH_2Cl_2 . Se tomaron 2,00 ml de dichas soluciones los que fueron transvasados a una cuba espectrofotométrica

Tabla -70. Variación de la K_{SV} con la concentración de carbazol^(a).

Carbazol (mol.dm ⁻³)	$K_{SV} \times 10^{10}$ (M ⁻¹ .s ⁻¹)
5,98x10 ⁻⁶	1,07
5,98x10 ⁻⁵	1,70
2,99x10 ⁻⁴	0,308
5,98x10 ⁻⁴	0,305

(a) Solvente: EtOH; $\lambda_{max}(em)$: 360 nm; temperatura: 298 K.

de cuarzo (cuatro caras transparentes a la radiación UV, paso óptico: 1 cm) y fueron desaereadas con una corriente de N₂ seco durante 10 minutos. Finalizado dicho período se cerraron los sistemas convenientemente.

A continuación, se determinaron los tiempos de vida media de fluorescencia (τ_f) de dichas soluciones, empleando el método de Time Corralated - Single Photon Counting (TC-SPC), usando una longitud de onda de excitación de 280 nm y registrándose los fotones emitidos a la longitud de onda máxima de emisión fluorescente ($\lambda_{max}(em)$: 360 nm). Se empleó como fuente de excitación una lámpara de arco de Xenón, acumulándose información durante 2 horas. Finalizado dicho período de medición, y luego del tratamiento matemático adecuado para efectuar la deconvolución de las señales obtenidas, se determinaron los τ_f para cada una de las soluciones de 1, cuyos valores se presentan en la Tabla -71.

Las determinaciones se realizaron tanto en solución etanólica como en solución diclorometilénica, empleándose en este último caso una λ_{exc} : 370 nm.

Finalmente, se prepararon una serie de soluciones disolviendo 10 mg (0,0369 mmol) de N-benzoíl carbazol en 10 ml de solvente tales como: EtOH, CH₂Cl₂ y CCl₄.

Se determinaron los τ_f para **2** en dichas soluciones empleando la metodología antes descrita, siendo los valores obtenidos también presentados en la Tabla -71.

Tabla -71. Tiempos de vida media de emisión fluorescente (τ_f) de N-acetil carbazol y N-benzoil carbazol.

Sustrato	Conc. (mol.dm ⁻³)	Solvente	λ_{exc} (nm)	$\lambda_{max}(em)$ (nm)	τ_1 (nseg)	τ_2 (nseg)
1	4,78x10 ⁻⁵	EtOH	280	359	10,3	—
	4,78x10 ⁻³	CH ₂ Cl ₂	370	450	1,05	5,65
2	3,69x10 ⁻⁵	EtOH	290	360	12,7	—
	3,69x10 ⁻⁵	CH ₂ Cl ₂	280	350	8,4	—
	3,69x10 ⁻⁵	CH ₂ Cl ₂	280	525	3,5	160
	3,69x10 ⁻⁵	CCl ₄	280	475	2,13	588

G-9. Espectroscopia electrónica de absorción resuelta en el tiempo. Caracterización de los cationes-radicales de N-acetil carbazol y N-benzoil carbazol en solución.

Se prepararon soluciones de N-acetil carbazol en CCl₄ y en CHCl₃, siendo la concentración de ambas soluciones igual a 5,5x10⁻⁵ mol.dm⁻³. Se tomaron 3,00 ml de la solución, los que fueron transvasados a una cuba espectrofotométrica de cuarzo (cuatro caras transparentes a la radiación UV; paso óptico: 1 cm) y se registraron los espectros electrónicos de absorción UV de ambas soluciones, determinándose que la absorbancias de las mismas, a λ_{abs} : 266 nm eran del orden de 0.8 u. a. de absorbancias. A continuación, se registraron los espectros electrónicos de absorción

UV resueltos en el tiempo del transiente formado (catión-radical, $1^{\bullet+}$), luego de irradiar las soluciones con un pulso Laser (λ_{exc} : 266 nm, energía: 750 mJ, ancho del pulso: 10 nseg). Asimismo, se registraron las curvas de decaimiento en el tiempo del transiente (catión-radical) formado a la longitud de onda de máxima absorción del mismo (λ_{max} : 475 nm) y haciéndose uso de un programa computacional suministrado por la CNR di Roma, Italia, que permite deconvolucionar las señales para determinar así el tiempo de vida media del catión-radical del N-acetil carbazol ($\tau_1^{\bullet+}$).

Además, se preparó una solución de N-benzoil carbazol en CCl_4 ($4,30 \times 10^{-5}$ mol.dm⁻³) y se registró el espectro electrónico de absorción determinándose que la absorbancia de la misma, a λ_{exc} : 266 nm, era igual a 1,0 u. a. de absorbancia. A continuación se registró el espectro electrónico de absorción UV resuelto en el tiempo y la curva de decaimiento temporal del transiente formado (catión - radical, $2^{\bullet+}$) a la longitud de onda de máxima absorción del mismo (λ_{max} : 395 nm), así como también se determinó el tiempo de vida media del transiente formado ($2^{\bullet+}$) empleando la metodología antes descripta.

Los espectros electrónicos de absorción UV y las curvas de decaimiento temporal de los transientes formados $1^{\bullet+}$ y $2^{\bullet+}$ se presentan en la Figura -69, conjuntamente con los valores de las $\lambda_{max}(abs)$ y los tiempos de vida media ($\tau_1^{\bullet+}$ y $\tau_2^{\bullet+}$) de los transientes formados.

G-10. Efecto de la temperatura en los espectros electrónicos de absorción UV-visible del carbazol, N-acetil carbazol y N-benzoil carbazol.

Se prepararon soluciones etanólicas de: (i) carbazol ($5,98 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³; 10 ml); (ii) N-acetil carbazol ($4,78 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³; 10 ml) y (iii) N-benzoil carbazol $3,69 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³; 10 ml y se registraron los espectros electrónicos de absorción UV visible de cada una de las soluciones empleando la metodología descripta en el

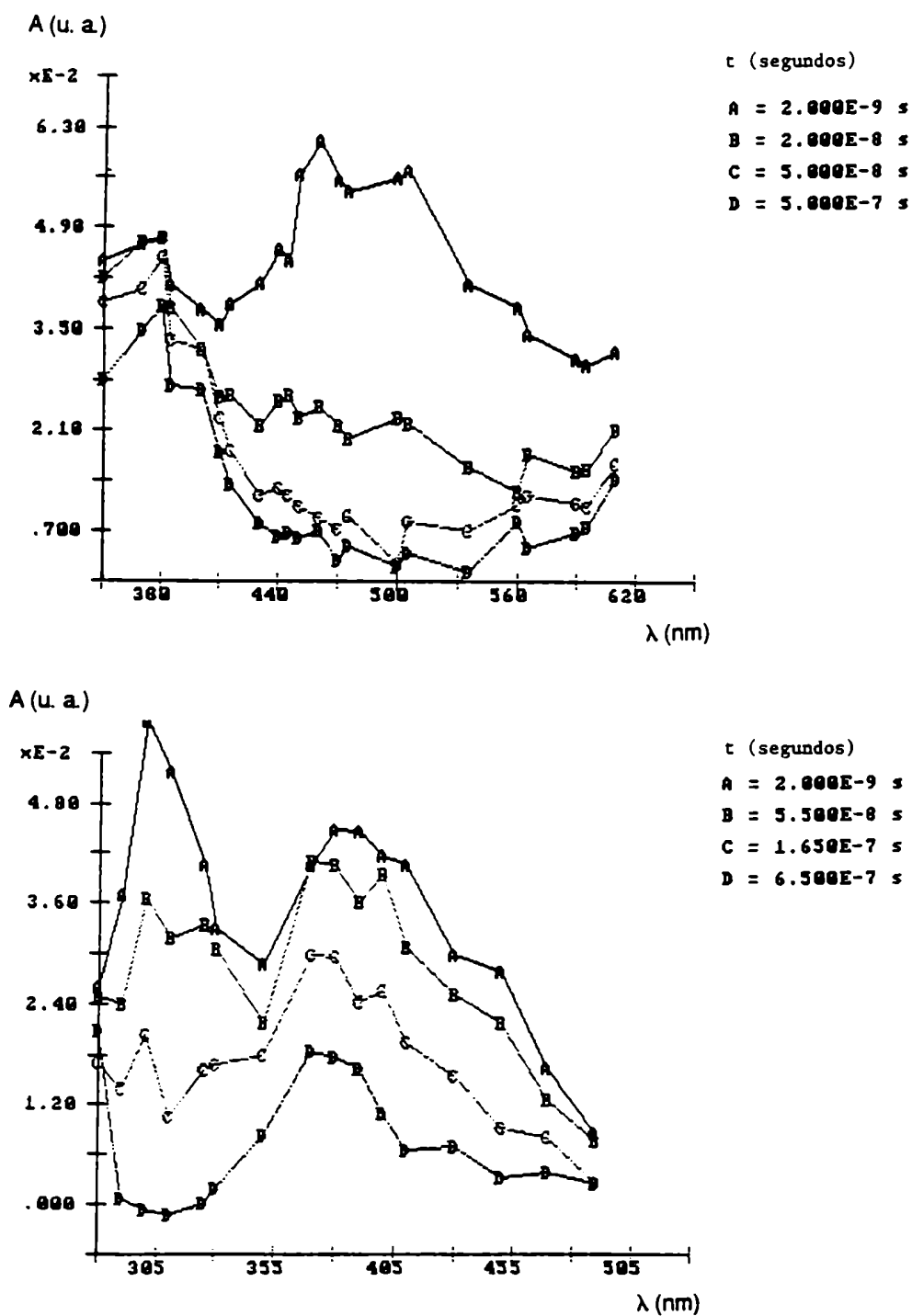


Figura -69. Espectros electrónicos de absorción UV-visible del catión-radical del N-acetil carbazol y del N-benzoil carbazol (solvente: CCl_4 ; λ_{exc} : 266 nm; temperatura: 298 K)

punto G-1 pero a diferentes temperaturas, las que se detallan a continuación: 278, 283, 288, 293, 298 y 308 K. Se analizó particularmente en todos los casos las bandas comprendidas entre 330 y 450 nm. Para ninguno de los tres sustratos estudiados se observó algún cambio significativo en la forma de los espectros electrónicos ni en los valores de las $\lambda_{\text{max}}(\text{abs})$ de la banda asignada al posible CTC y/o agregado.

G-11. Efecto de la temperatura en los espectros electrónicos de emisión fluorescente del carbazol, N-acetil carbazol y N-benzoil carbazol.

Se prepararon soluciones etanólicas de: (i) carbazol ($3,0 \times 10^{-2}$ mol.dm⁻³; 10 ml); (ii) N-acetil carbazol ($2,5 \times 10^{-2}$ mol.dm⁻³; 10 ml) y (iii) N-benzoil carbazol ($1,5 \times 10^{-2}$ mol.dm⁻³; 10 ml) y se registraron los espectros electrónicos de emisión fluorescente (λ_{exc} : 310 y 370 nm) de cada una de las soluciones empleando la metodología descrita en el punto G-2 pero a diferentes temperaturas, las que se detallan a continuación: 278, 283, 288, 293, 298 y 308 K. Para ninguno de los tres sustratos estudiados se observó algún cambio significativo en la forma de los espectros electrónicos ni en los valores de la $\lambda_{\text{max}}(\text{em})$ ni en los valores de las intensidades relativas de la banda asignada al posible excímero, CTC y/o agregado.

G-12. Determinación de los rendimientos cuánticos de emisión fluorescente del carbazol, N-acetil carbazol y N-benzoil carbazol.

En estas experiencias se utilizó una solución de naftaleno en ciclohexano como actinómetro de fluorescencia (152) ya que el espectro electrónico de emisión fluorescente del naftaleno coincide con el de los sustratos estudiados (1, 2 y 3).

Se prepararon soluciones de **1** ($4,78 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$), **2** ($4,00 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$) y **3** ($6,00 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$) en solventes de diferente polaridad tales como hexano, CH_2Cl_2 , EtOH y MeCN, de tal manera que en todos los casos el valor de la absorbancia de dichas soluciones a λ : 310 nm fue igual a 0,5 u. a..

Paralelamente se preparó una solución de naftaleno en ciclohexano, cuya concentración fue igual a $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ y el valor de la absorbancia de dicha solución a λ : 310 nm fue igual a 0,5 u. a..

Se registraron los espectros electrónicos de emisión fluorescente de todas las soluciones de **1**, **2** y **3** y el del naftaleno, y se integraron los espectros correspondientes.

Para calcular los rendimientos cuánticos de emisión fluorescente de los sustratos estudiados en cada uno de los solventes antes mencionados se hizo uso de la siguiente ecuación:

$$\phi_{\text{fluor}}(\text{M}) = [(A_{\text{N}} \cdot F_{\text{M}} \cdot n^2) / (A_{\text{M}} \cdot F_{\text{N}} \cdot n_o^2)] \cdot \phi_{\text{fluor}}(\text{N}) \quad [40]$$

donde N se refiere al naftaleno, M se refiere a los sustratos estudiados, ϕ_{fluor} es el rendimiento cuántico de emisión fluorescente, A es el valor de la absorbancia a la longitud de onda de excitación, F es el valor del área del espectro electrónico de emisión fluorescente, n_o es el índice de refracción del ciclohexano y n es el índice de refracción de los solventes antes mencionados (12). El valor del ϕ_{fluor} del naftaleno es igual 0,23 (154).

Los valores obtenidos de los rendimientos cuántico de emisión fluorescente (ϕ_{fluor}) para las soluciones de **1**, **2** y **3** antes mencionadas se presentan en la Tabla -1 (ver Capítulo I).

CAPITULO VII

MODELADO MOLECULAR



La disponibilidad de métodos de cálculo semiempíricos para efectuar modelado molecular y predecir reactividad de las moléculas en química térmica y en fotoquímica constituye en la actualidad una fuente adicional de información que permite, en algunos casos, mejorar las interpretaciones mecanísticas y ahondar más en dichas especulaciones.

Haciendo uso del paquete de programas reunidos bajo la denominación de HyperChem Computational Chemistry (10), (11) nosotros tratamos de mejorar nuestro conocimiento de las reacciones térmicas y fotoquímicas estudiadas, desde el punto de vista de la descripción electrónica-orbital de las especies involucradas.

De esta manera, utilizando métodos semiempíricos, efectuamos la optimización de la geometría de las moléculas (encontrando la geometría de mínima energía potencial) haciendo uso en general del método PM3 (basado en NDO: neglect of diatomic differential overlap) y el método AM1 en el caso de derivados bromados.

Usando las distintas posibilidades que ofrecen estos métodos se pudieron optimizar tanto moléculas neutras, como cationes, aniones, cationes - radicales y radicales, eligiendo según el caso la variante UHF o RHF, según que en el sistema queden o no electrones desapareados. UHF es un método teórico más preciso para modelar que incluye el concepto de "open-shell systems" (sistemas con electrones desapareados) si bien alarga considerablemente el tiempo necesario para efectuar los cálculos.

Si bien al realizar las optimizaciones de geometrías no es posible tener en cuenta la real interacción con el medio cuando este es distinto al agua, las geometrías obtenidas dan una buena aproximación de la imagen real de las moléculas, sobre todo en aquellos casos en que las interacciones con el solvente son débiles.

Una vez obtenida la geometría óptima, haciendo uso del método de cálculo PM3 en la variante "single point" (10) (11), pudimos determinar propiedades

moleculares tales como energía, el gradiente de esa energía, ΔH_f , momento dipolar, densidad electrónica total, densidad de spin total, potencial electrostático y carga neta atómica. Adicionalmente, se pudieron obtener representaciones gráficas de los orbitales moleculares que describen al sistema.

Estos cálculos "single point" se realizaron haciendo uso tanto de los métodos semiempíricos PM3 y AM1 como del método ZINDO/S (10) (11).

El método ZINDO/S es un método INDO (intermediate neglect of differential overlap) (10) parametrizado para reproducir espectros electrónicos de absorción UV-visible, cuando se usa con la variante CI (interacción de configuraciones). Esta variante mejora la descripción matemática que se logra de las funciones de onda y por consiguiente de las propiedades de los orbitales moleculares que de ella se derivan y además del valor del ΔE entre los mismos. Esta posibilidad de usar el método ZINDO/S para efectuar la simulación de los espectros de absorción UV, es limitada en nuestro caso ya que no está convenientemente parametrizado el mismo para el cloro y el bromo.

Geometrías optimizadas.

En los Diagramas -1(a) a -1(g) se muestran las geometrías optimizadas para diversos compuestos de interés para este trabajo de tesis. En la Tabla -72 se indican los valores de la energía, el ΔH_f , los valores de los HOMO y LUMO y el momento dipolar para cada uno de dichos compuestos obtenidos empleando el método semiempírico PM3. En aquellos casos que es de interés se indican las cargas netas distribuidas sobre los átomos (Tabla -74) y los espectros obtenidos por simulación (Diagramas -2(a) a 2(f)).

Una aplicación interesante surge del análisis de los resultados obtenidos para el 1-acetil carbazol. De la comparación de las energías calculadas para las

geometrías optimizadas del 1-acetil carbazol en su forma *ceto* y en las dos posibles formas *enólicas* se puede concluir que el 1-acetil carbazol en su estado electrónico excitado al enolizarse pasa a una forma de estabilidad tal en la cual permanece volviendo sólo al desactivarse y pasar al estado electrónico fundamental a la forma *ceto* neutra.

Simulación de espectros electrónicos de absorción UV - visible.

Haciendo uso del programa HyperChem Release 3 for Windows (1993) (11) pudimos calcular la diferencia de energía entre el estado electrónico fundamental y el primer estado electrónico excitado de la molécula en estudio. El método ZINDO/S está especialmente parametrizado para reproducir espectros electrónicos de absorción. También usamos con fines comparativos el método PM3 haciendo uso del método "single point" y de la variante CI (interacción de configuración).

Por medio de esta simulación se obtiene simultáneamente una gráfica de barras que muestra todas las transiciones posibles (gráfico inferior; tanto $S_0 \rightarrow S_1$ como $S_0 \rightarrow T$) y otra en la que aparecen sólo aquellas teóricamente permitidas (gráfico superior; $S_0 \rightarrow S_1$ y $\Delta\mu = 0$).

Como puede verse en los Diagramas -2(a) a -2(f), nosotros efectuamos un estudio comparativo entre los espectros obtenidos por cálculo (PM3 y ZINDO/S) y aquéllos obtenidos experimentalmente en solución líquida, a temperatura ambiente (298 K).

Como puede verse en el caso del carbazol (**3**) hay una cierta similitud entre los espectros que se incluyen en el mismo transiciones consideradas prohibidas (zona comprendida entre 260 nm y 350 nm). La señal observada cerca de los 400 nm (378,20 nm) podría ser la señal prohibida que se enfatiza en los espectros obtenidos a altas concentraciones de carbazol pudiendo ya ser una señal propia de agregados

de carbazol (o CTC) o bien la señal prohibida de la unidad monomérica (ver Capítulo I, página 18).

Del análisis de los espectros obtenidos para el N-acetil carbazol (simulados con diferente geometría molecular y experimentales) surge que aquél simulado para una geometría molecular totalmente plana, explica mucho mejor la aparición de una señal en la zona comprendida entre 250 y 270 nm (espectro simulado representado con línea llena, λ_{max} : 260,97 nm). Sin embargo, nuevamente es necesario considerar transiciones teóricamente prohibidas para lograr una mejor correlación.

Nuevamente, la aparición de una señal teórica cerca de los 350 nm (348,45 nm) recuerda la señal observada en los espectros obtenidos a partir de soluciones concentradas de N-acetil carbazol (concentración $> 1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$; ver Capítulo I, página 17). Como ya lo indicamos en el caso del carbazol esa nueva señal observada experimentalmente podría deberse a esta transición que si bien es prohibida en la unidad monomérica deja de serlo al formarse agregados y/o CTC, donde se modifican marcadamente las propiedades de los sistemas electrónicos involucrados.

Cuando intentamos hacer una correlación entre los diferentes espectros obtenidos para el N-benzoil carbazol vimos que los resultados no eran tan buenos, ya que el espectro simulado presupone una mayor conjugación en el sistema π , con corrimiento de las bandas debidas a transiciones permitidas a valor de λ mayores (espectro 2, señal a 241,62 y 249,68 nm). De la misma manera como puede observarse en los otros diagramas presentados concluimos que la correlación entre los espectros no es muy buena para otros derivados neutros del carbazol así como para algunos cationes-radicales.

Si bien en la literatura existen trabajos recientes donde usan este método de simulación espectral (AM1 y PM3; cálculo "single point") para amino piridinas protonadas y derivados de tipo N-óxidos con aparente éxito (155), nosotros

podemos concluir que en el caso de derivados carbazólicos y del mismo carbazol el grado de similitud con los espectros experimentales es muy relativo, si bien en algunos casos permite una comprensión adicional de fenómenos experimentales observados (por ejemplo: aparición de nuevas bandas cuando se realizan los espectros en solución líquida altamente concentrada). Cabe también señalar que la correlación obtenida es mejor cuando se efectuaron las simulaciones con el método PM3.

Adicionalmente, efectuamos cálculos variando el número de orbitales ocupados y desocupados involucrados en el cálculo. Tal cual puede verse para el caso del carbazol (**3**) y del benceno, al pasar de un juego de orbitales ocupados y vacantes 3:3 a 12:12, el tipo de información obtenida a partir de los espectros simulados (o modelados) es prácticamente la misma. Este número seleccionado está relacionado con el número de configuraciones interactuantes (determinante) el que está dado por el número de permutaciones de electrones promovidos desde los orbitales ocupados a los orbitales vacantes.

Aparentemente en el conjunto de derivados carbazólicos estudiados no podría aplicarse el criterio sustentado por otros autores (Szafran *et al.* (155)) de que el valor de la constante de fuerza del oscilador para la señal a λ_{max} estaría directamente relacionada con la magnitud de la interacción del sustituyente con el anillo carbazólico.

Carga neta sobre los átomos.

Una vez obtenidas las geometrías óptimas para los compuestos carbazólicos usados como materia prima en este trabajo de Tesis, así como la de los fotoproductos aislados y la de los intermediarios de reacción propuestos, procedimos a evaluar el valor de la carga neta asociada a cada átomo. El objeto de

este cálculo es poder interpretar los resultados obtenidos en aquellas reacciones térmicas y fotoquímicas estudiadas en este trabajo donde se plantean mecanismos de tipo sustituciones nucleofílicas (interacción entre el anión cloruro (Cl^-) y el catión - radical o el catión o el radical generado a partir del catión radical carbazol) y mecanismos de tipo de sustitución electrofílica (interacción entre el catión cloruro y el carbazol o el carbazol aniónico o con los diversos cloro derivados del carbazol).

El método semiempírico de cálculo usado para evaluar dichas cargas es el método PM3, el que es considerado en la actualidad como el más adecuado para cálculos de estructuras moleculares en las que esten presentes heteroátomos.

Parte de los valores obtenidos se muestran en la Tabla -74. Como se desprende de la misma, a partir del catión - radical derivado del carbazol (HCA^+), las posiciones 1 y 3 están especialmente activadas para una reacción con el anión cloruro como también lo estaría en la estructura catión carbazol (CA^+). La formación preferencial del 1-cloro y 3-cloro carbazol no queda tan claramente justificadas a partir del radical carbazolilo (CA^\cdot) o del carbazol como tal (HCA) en interacción con el anión cloruro (Cl^-).

De esta manera, puede interpretarse con cierta facilidad la reacción química que sigue a la transferencia electrónica fotoinducida irreversible entre el carbazol electrónicamente excitado y el halometano en su estado electrónico fundamental (ver Capítulo III).

De la misma manera, pueden usarse estos resultados para interpretar la halogenación por vía térmica del carbazol, usando como agentes halogenantes reactivos generadores de catión haluro (Cl_2 (g)/AcOH (153); SO_2Cl_2 (2); N-cloro succinimida (156); N-cloro benzotriazol (150)) o simplemente el reordenamiento del N-cloro carbazol (149).

Como surge de la Tabla -74, la formación de un intermediario de tipo carbazol aniónico (CA^-) durante el reordenamiento del N-cloro carbazol con formación

preferencial de 1-cloro carbazol, y la formación a partir de éste del 1,6-dicloro carbazol, como así también a partir del carbazol la formación secuencial del 3-cloro carbazol, 3,6-dicloro carbazol, 1,3,6-tricloro carbazol y 1,3,6,8-tetracloro carbazol es posible teniendo en cuenta la distribución de cargas sobre el núcleo carbazólico.

Los valores de cargas que se muestran en dicha tabla están también de acuerdo con los resultados obtenidos por espectroscopía de resonancia magnética nuclear tanto ^1H como ^{13}C . En ambas técnicas se observa que la introducción de un cloro como sustituyente no afecta mayormente las propiedades electrónicas de los carbonos e hidrógenos del núcleo vecino, resonando éstos a valores similares a aquéllos del núcleo carbazólico no sustituido. Este resultado se repite en general en derivados carbazólicos monosustituídos sobre el anillo carbazólico.

También, mediante este tipo de cálculo se predice que el efecto electrónico de un bromo presente como sustituyente en el núcleo carbazólico es diferente al ejercido por el cloro coincidiendo tal predicción, respecto a la carga neta residual sobre los átomos, con el efecto diferente que ambos sustituyentes producen sobre los valores de resonancia de los carbonos e hidrógenos (RMN- ^1H y ^{13}C) en carbazoles mono-halo sustituidos y polisustituidos.

Tabla -72. Geometrías moleculares optimizadas.

Compuesto	Energía (Kcal / mol)	ΔH_f (Kcal / mol)	μ (Debye)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
3 (S_0)	- 2578,99	53,61	1,040	- 8,50	- 0,31
3 (S_1)	- 2482,98	149,01	2,086	---	---
3⁺ (a)	- 3952,64	234,88	2,462	---	---
3⁺	- 2405,99	266,61	2,697	- 10,24	- 4,41
1 (S_0)	- 3123,93	14,21	2,490	- 8,67	- 0,53
1 (S_1)	- 3036,08	102,06	3,503	---	---
1⁺ (a)	- 2932,11	198,75	1,977	--	---
1⁺	- 2942,56	195,59	1,760	- 10,41	- 4,49
2 (S_0)	- 4047,00	49,12	2,616	- 8,63	- 0,52
2 (S_1)	- 3950,72	146,07	2,349	---	---
2⁺ (a)	- 3865,75	231,05	3,856	---	---
2⁺	- 3871,38	225,41	3,086	- 10,10	- 4,24
4 (S_0)	- 3127,20	10,94	1,690	- 8, 66	- 0,57
4 (S_0) (b)	- 3101,64	36,50	2,853	- 8,13	- 1,64
4 (S_1)	- 3053,16	102,98	2,175	---	---
4 (S_1) (b)	- 3032,02	106,12	1,273	---	---

(a) Cation radical cuya geometría optimizada corresponde a la forma neutra. (b) Corresponde a la forma enolizada.

Tabla -72. Continuación.

Compuesto	Energía (Kcal / mol)	ΔH_f (Kcal / mol)	μ (Debye)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
5 (S_0)	- 3126,45	11,96	2,745	- 8,67	- 0,49
5 (S_0) ^(b)	- 3095,97	42,17	3,933	- 8,30	- 1,53
8 (S_0)	- 4049,39	47,40	1,816	- 8,62	- 0,53
8 (S_0) ^(b)	- 4011,80	84,99	2,348	- 8,13	-1,67
9 (S_0)	- 4049,66	47,14	2,639	-8,66	- 0,48
9 (S_0) ^(b)	- 4017,10	79,70	6,299	- 8,18	- 1,44
14	- 2562,08	47,41	0,931	- 8,51	- 0,46
15	- 2562,68	46,81	1,862	- 8,52	- 0,46
16	- 2545,69	40,68	1,039	- 8,54	- 0,61
17	- 2546,27	40,11	2,288	- 8,52	- 0,61
18	- 2529,01	34,24	1,625	- 8,57	- 0,75
19	- 2511,68	28,47	0,942	- 8,60	- 0,88
28	- 2542,22	65,02	0,829	- 8,23	- 0,33
29	- 2543,46	63,77	2,600	- 8,22	- 0,34

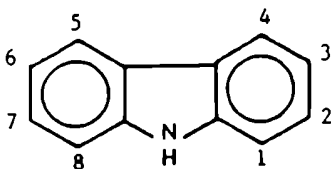
^(b) Corresponde a la forma enolizada.

Tabla -73. Geometrías moleculares optimizadas de los polihalometanos.

Compuesto	Energía (Kcal / mol)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
CH ₂ Cl ₂	- 350,26	- 10,58	0,52
CHCl ₃	- 330,87	- 10,84	- 0,12
CCl ₄	- 312,84	- 10,99	- 0,63
BrCH ₂ CH ₂ Br	- 607,16	- 11,22	- 1,05
CHBr ₃	- 285,69	- 10,84	- 1,17
CBr ₄	- 245,10	- 11,09	- 1,67
CBrCl ₃	- 298,70	- 10,84	- 1,33

Tabla -74. Carga neta sobre los átomos.

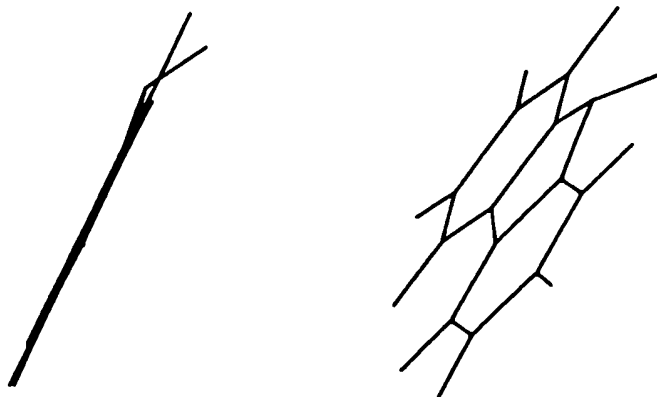
HCA:



	Número de átomo								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
HCA	- 0.107	- 0.082	- 0.126	- 0.049	---	---	---	---	0,194
CA-	- 0.138	- 0.119	- 0,222	- 0,047	---	---	---	---	- 0,298
CA.	- 0.004	- 0.021	- 0,014	- 0,013	---	---	---	---	- 0,301
CA+	0.023	- 0.102	0,016	- 0,023	---	---	---	---	0,588
CA+	0.172	- 0,164	0,078	- 0,057	---	---	---	---	0,343
N-CICA	- 0.081	- 0,087	- 0,110	- 0,049	---	---	---	---	0,087
14	- 0.133	- 0,082	- 0,116	- 0,049	- 0,047	- 0,126	- 0,070	- 0,106	0,209
15	- 0.095	- 0,084	- 0,146	- 0,050	- 0,046	- 0,125	- 0,079	- 0,107	0,208
16	- 0.134	- 0,079	- 0,115	- 0,046	- 0,048	- 0,146	- 0,080	- 0,094	0,214
17	- 0.095	- 0,081	- 0,146	- 0,048	---	---	---	---	0,204
18	- 0.125	- 0,083	- 0,139	- 0,049	- 0,046	- 0,147	- 0,079	- 0,093	0,219
19	- 0.125	- 0,081	- 0,139	- 0,046	- 0,046	- 0,139	- 0,081	- 0,125	0,237

Geometrías moleculares optimizadas.

(i)



(ii)

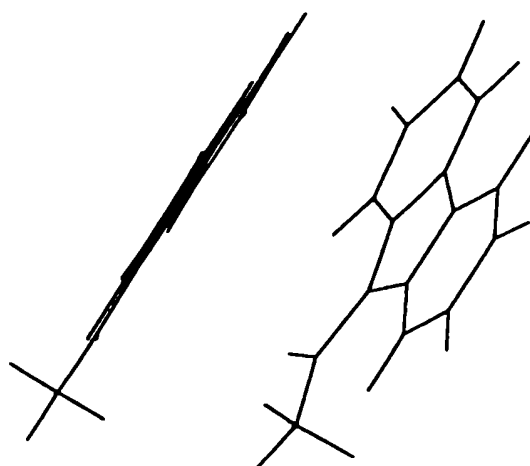


Diagrama -1(a). Geometrías moleculares optimizadas de: (i) carbazol y (ii) N-acetil carbazol obtenidas por el método de cálculo PM3.

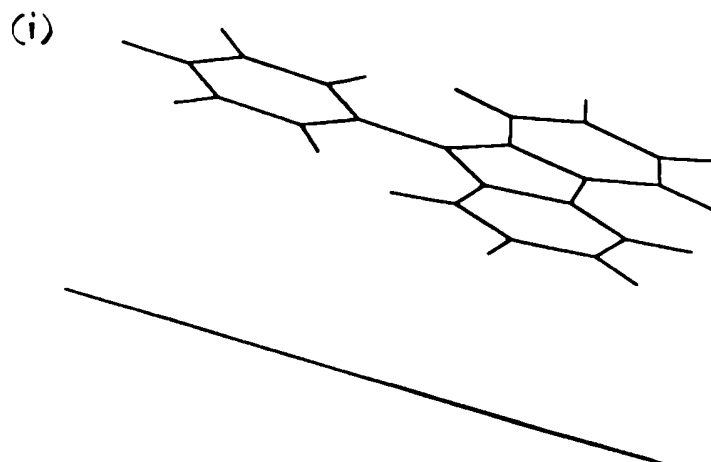


Diagrama -1(c). Geometrías moleculares optimizadas de: (i) N-fenil carbazol y (ii) N-vinil carbazol obtenidas por el método de cálculo PM3.

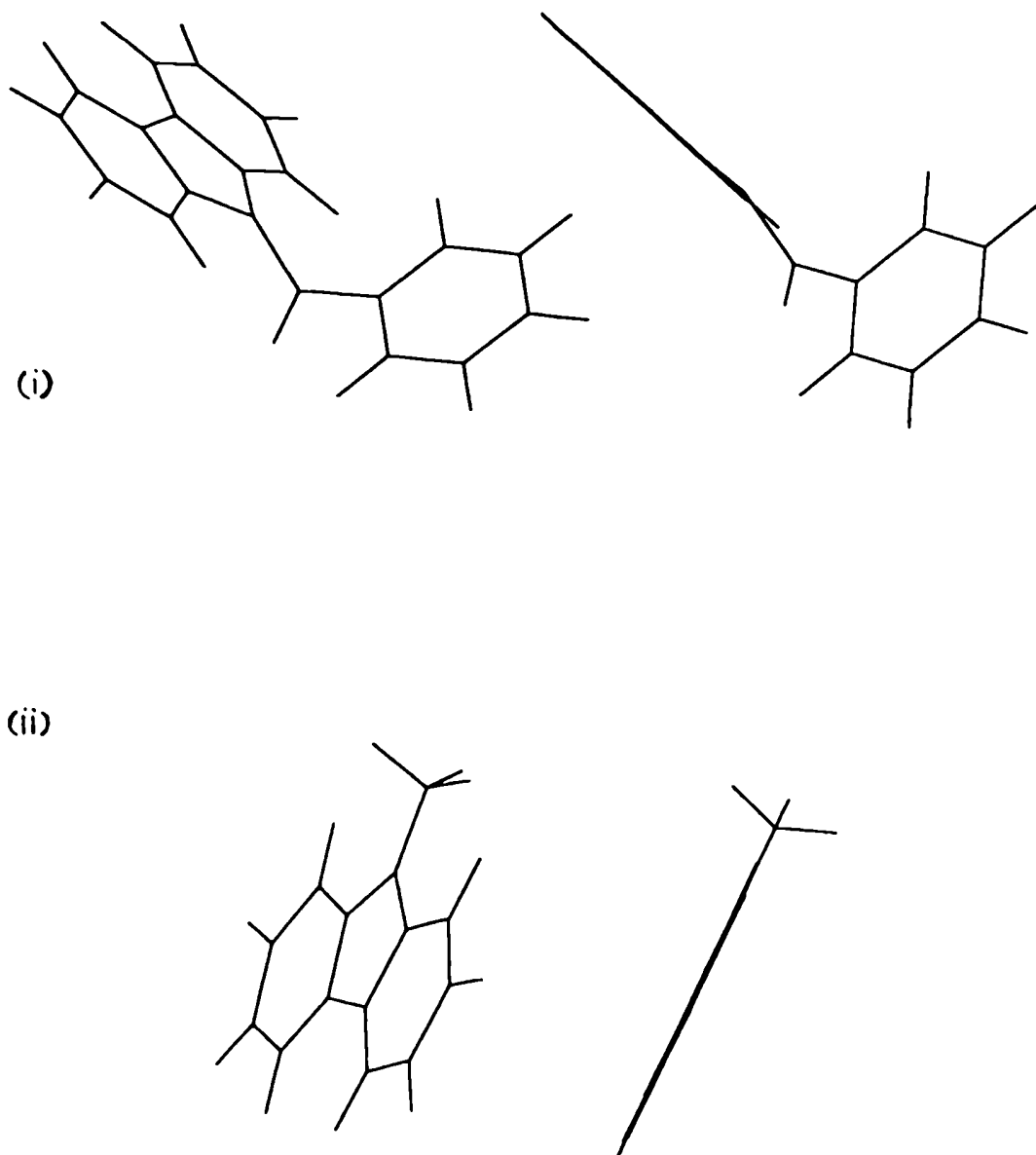


Diagrama -1(b). Geometrías moleculares optimizadas de: (i) N-benzoíl carbazol y (ii) N-metil carbazol obtenidas por el método de cálculo PM3.

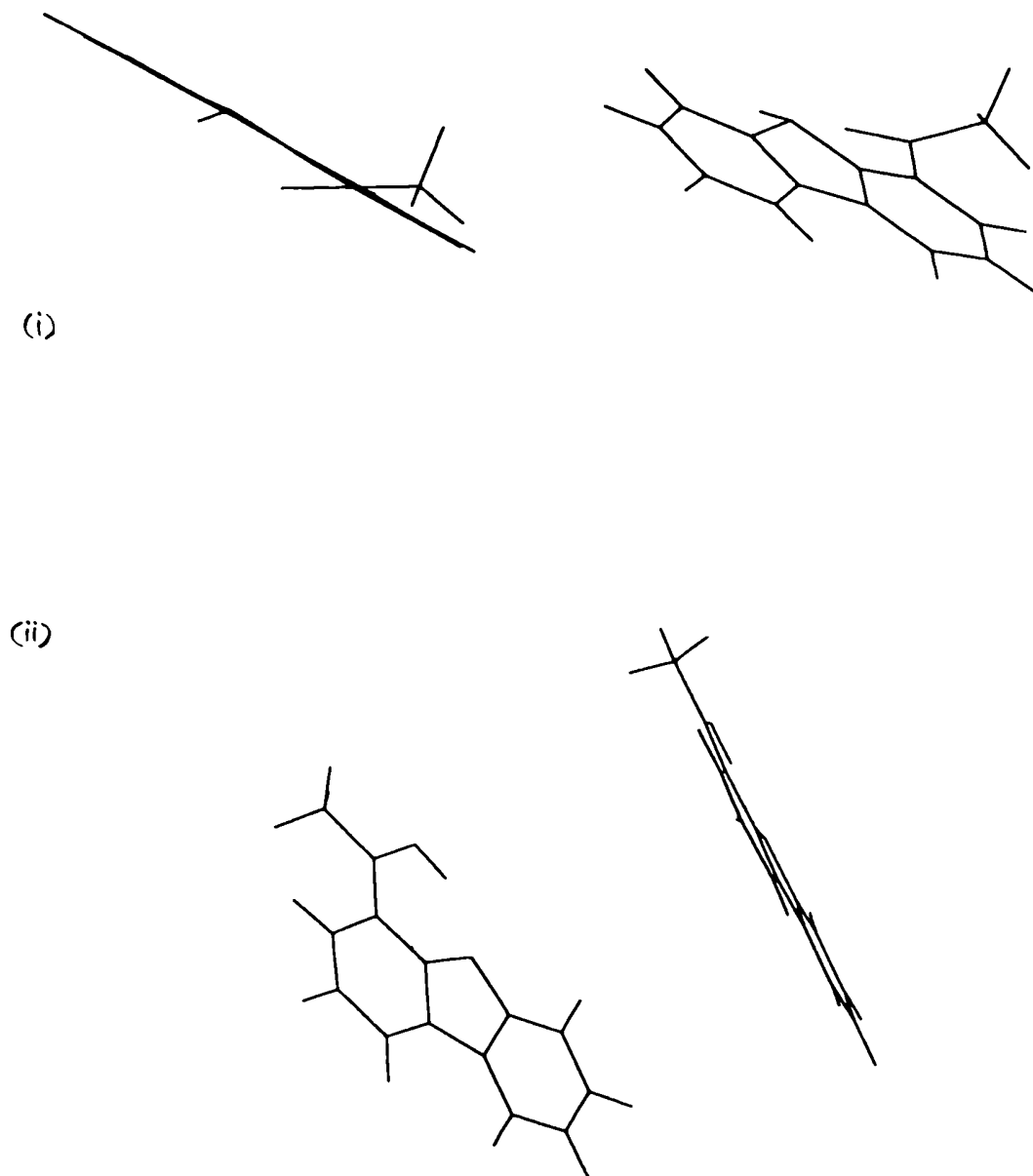
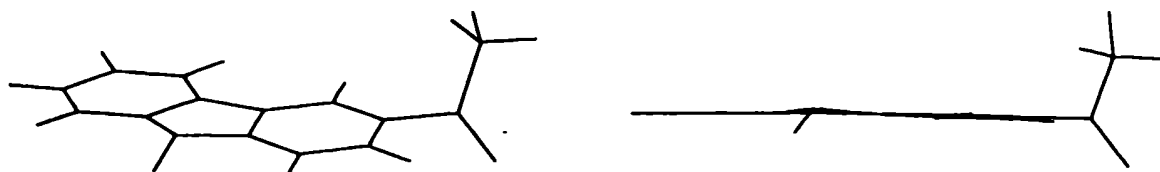


Diagrama -1(d). Geometrias moleculares optimizadas de: (i) 1-acetil carbazol y (ii) 1-acetil carbazol en su forma enólica, obtenidas por el método de cálculo PM3.

(i)



(ii)

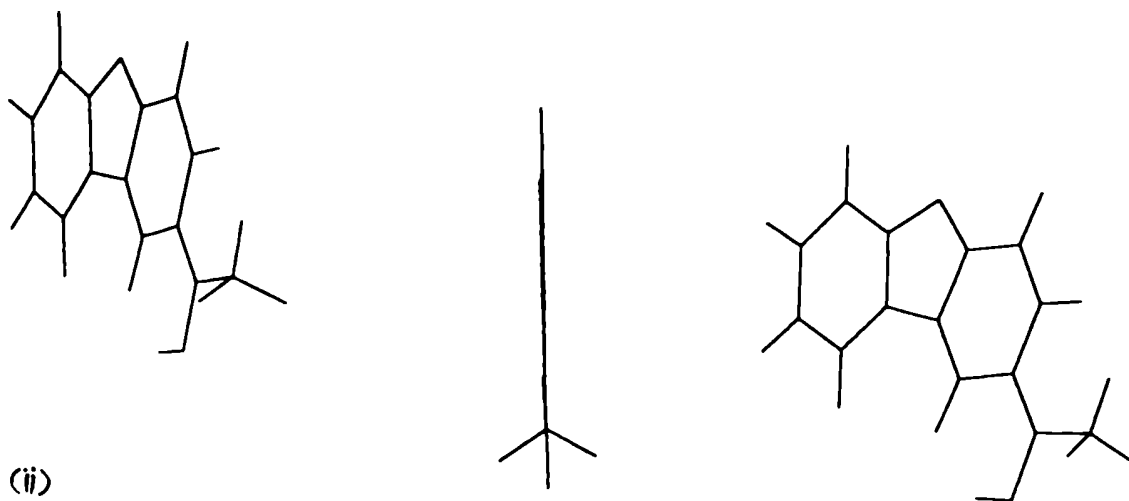
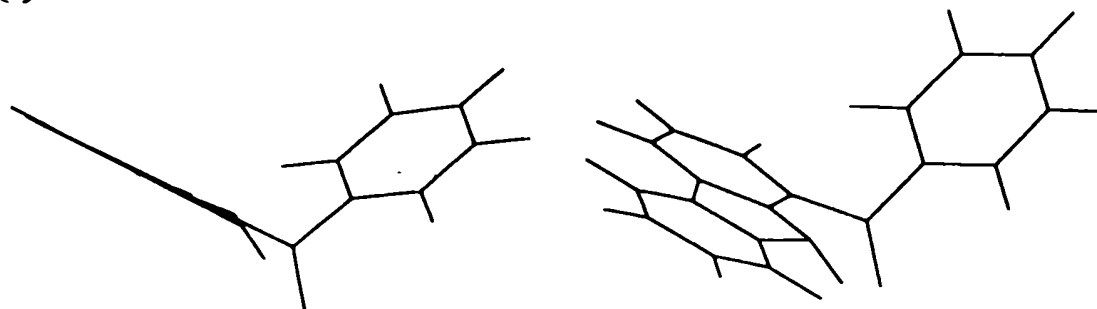


Diagrama -1(e). Geometrías moleculares optimizadas de: (i) 3-acetil carbazol y (ii) 3-acetil carbazol en su forma enólica, obtenidas por el método de cálculo PM3.

(i)



(ii)

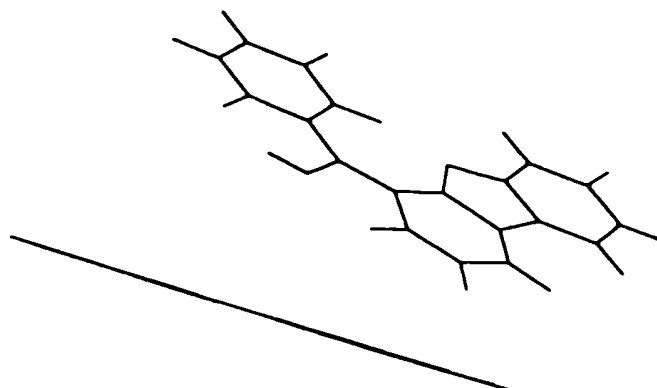


Diagrama -1(f). Geometrías moleculares optimizadas de: (i) 1-benzoíl carbazol y (ii) 1-benzoíl carbazol en su forma enólica, obtenidas por el método de cálculo PM3.

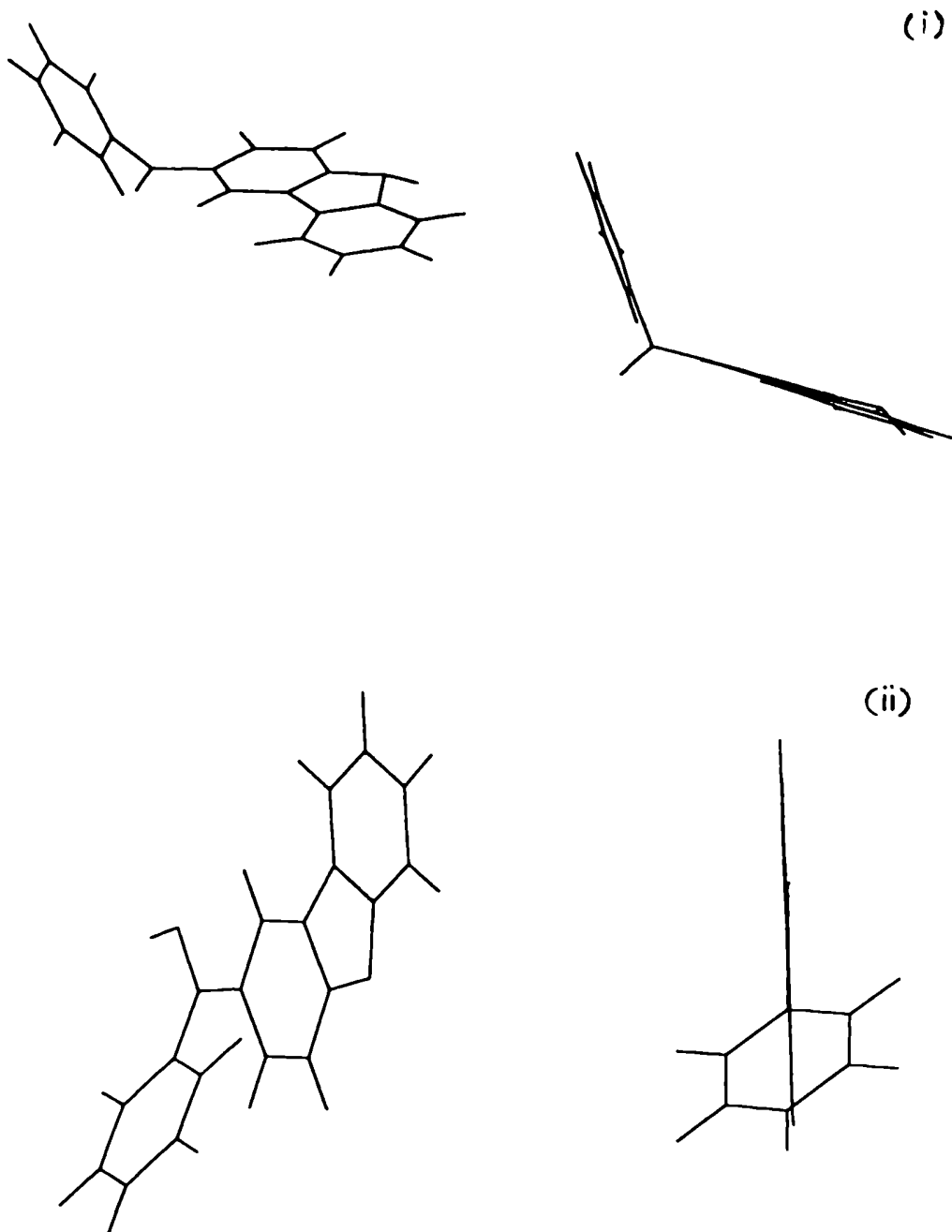


Diagrama -1(g). Geometrías moleculares optimizadas de: (i) 3-benzoíl carbazol y (ii) 3-benzoíl carbazol en su forma enólica, obtenidas por el método de cálculo PM3.

Simulación de espectros electrónicos de absorción UV-visible.

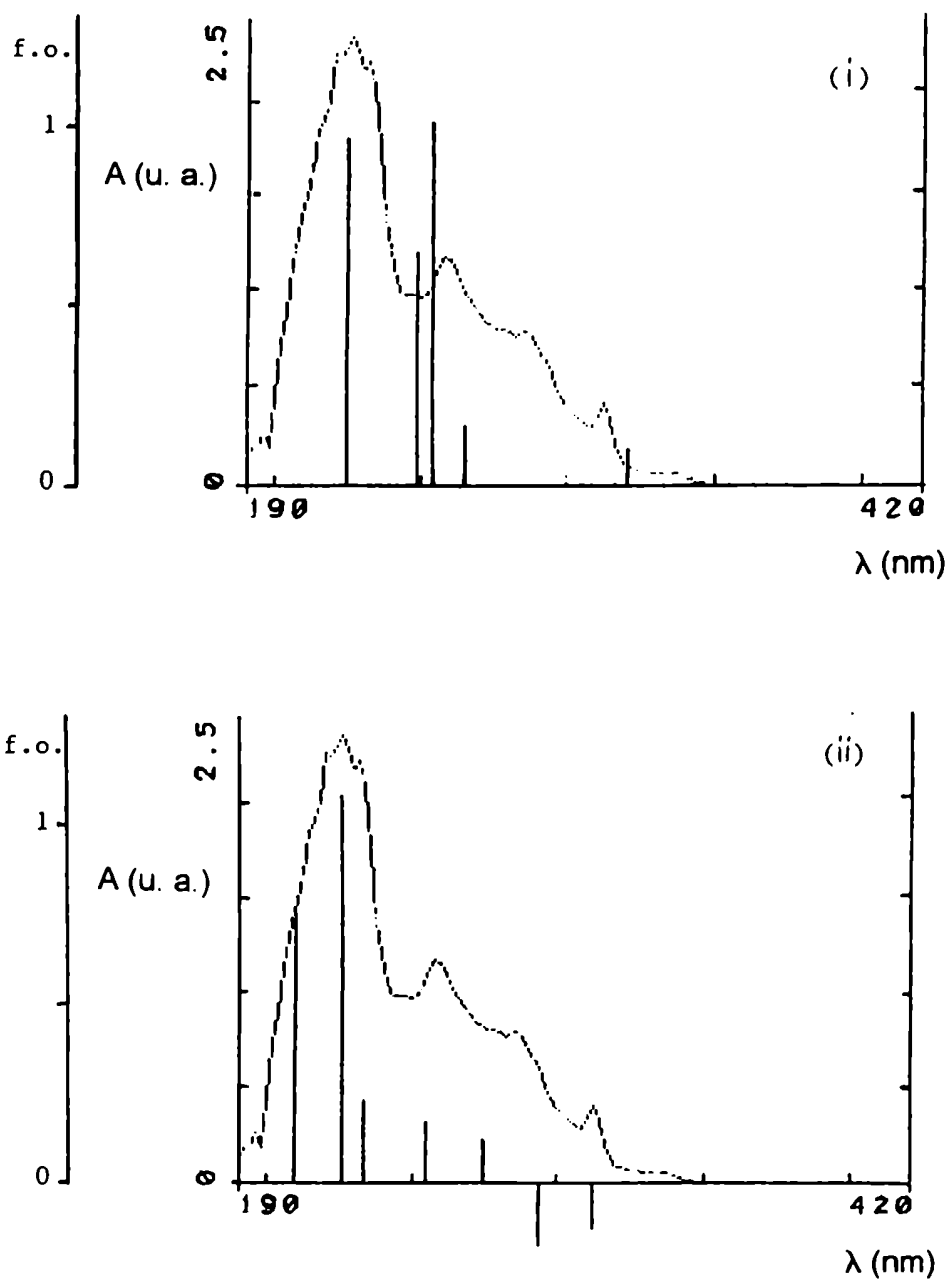


Diagrama -2(a). Comparación de los espectros electrónicos de absorción UV visible del N-acetil carbazol obtenidos experimentalmente (curva; EtOH) y por cálculo (diagramas de barra) (i) PM3-UHF y (ii) ZINDO/S (CI/ PM3).

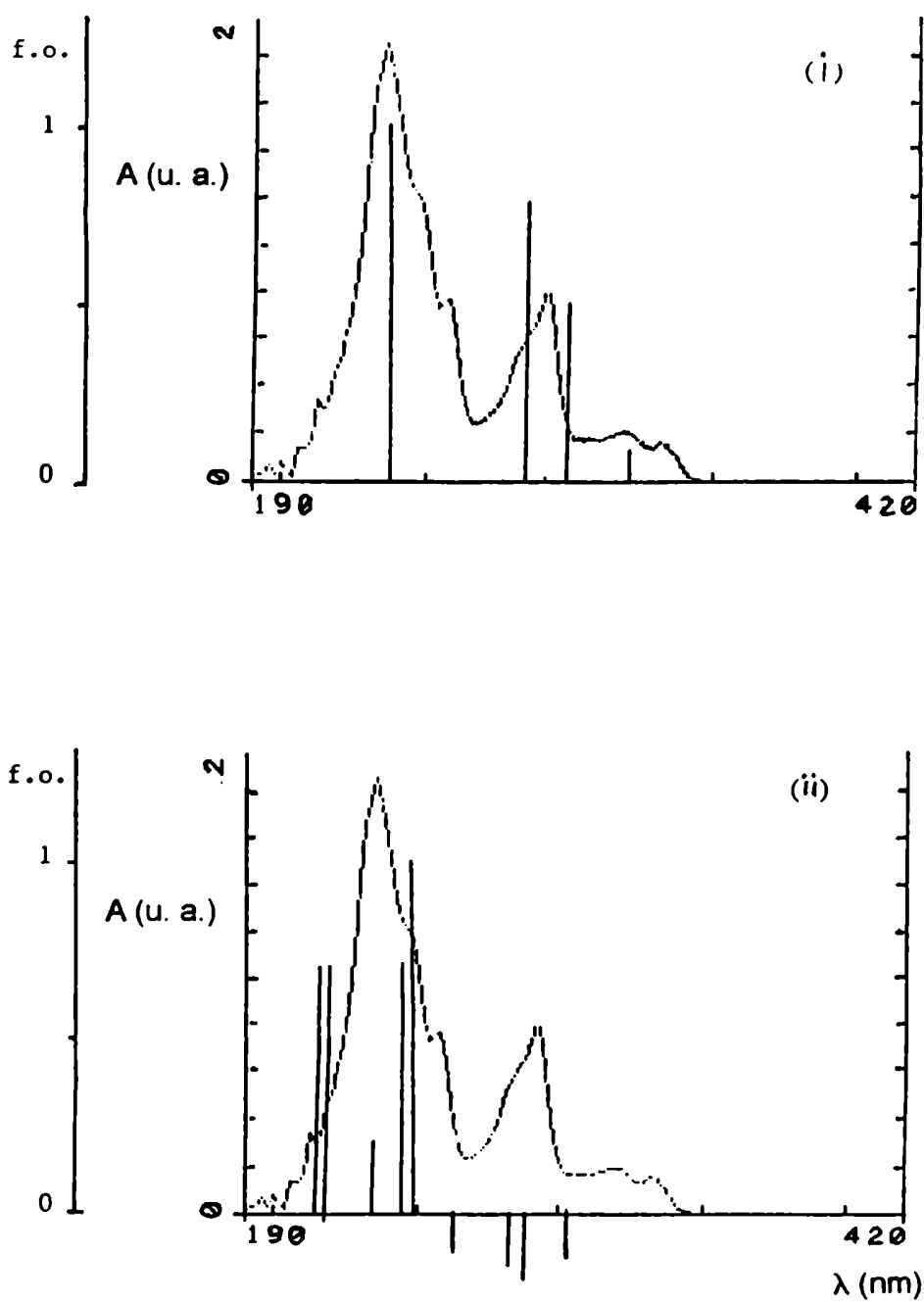


Diagrama -2(b). Comparación de los espectros electrónicos de absorción UV visible del N-benzoíl carbazol obtenidos experimentalmente (curva; EtOH) y por cálculo (diagramas de barra) (i) PM3-UHF y (ii) ZINDO/S (CI/ PM3).

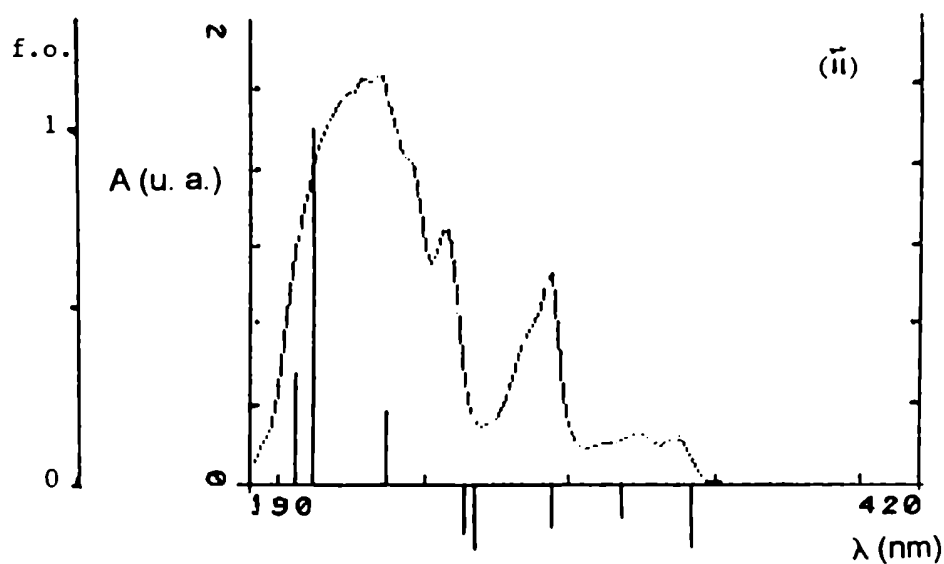
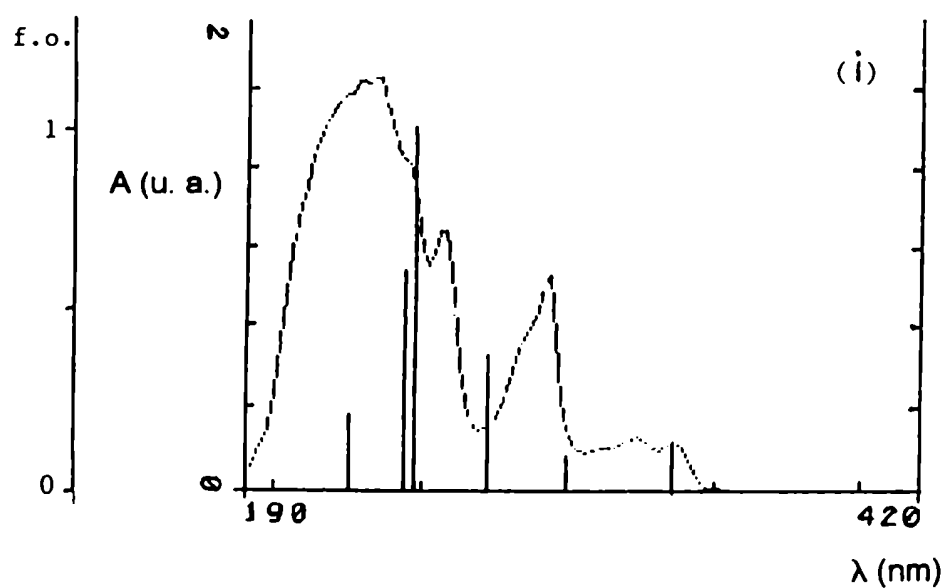


Diagrama -2(c). Comparación de los espectros electrónicos de absorción UV visible del carbazol obtenidos experimentalmente (curva; EtOH) y por cálculo (diagramas de barra) (i) PM3-UHF y (ii) ZINDO/S (CI/ PM3).

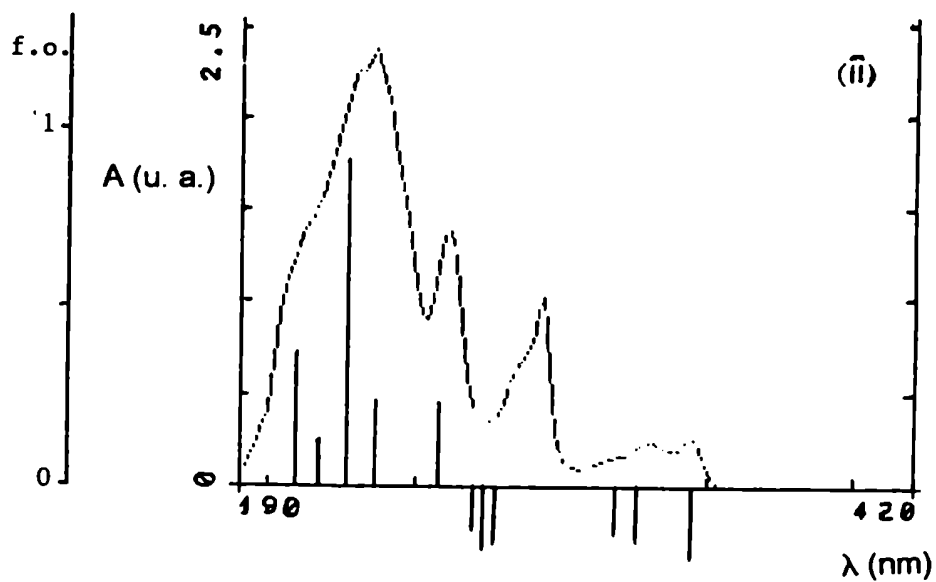
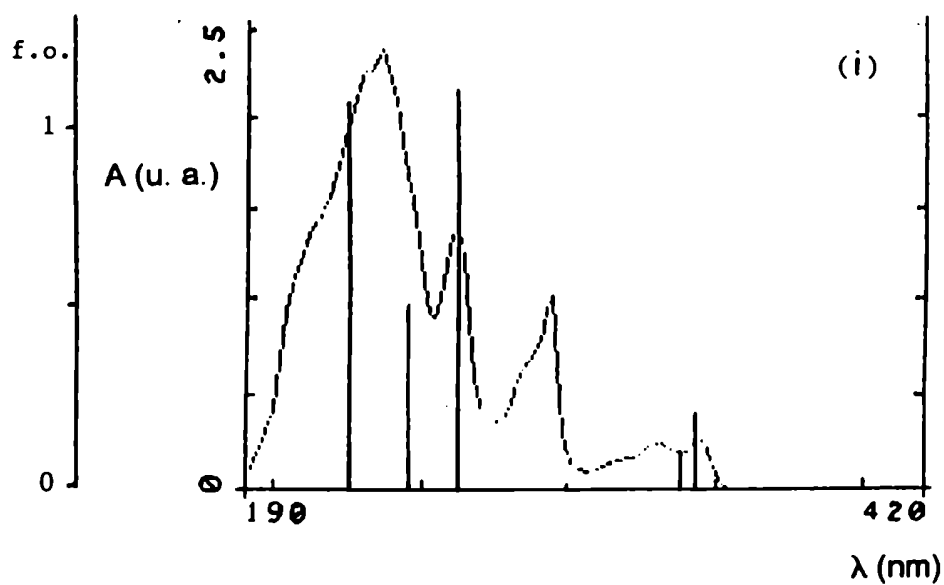


Diagrama -2(d). Comparación de los espectros electrónicos de absorción UV visible del N-metil carbazol obtenidos experimentalmente (curva; EtOH) y por cálculo (diagramas de barra) (i) PM3-UHF y (ii) ZINDO/S (CI/ PM3).

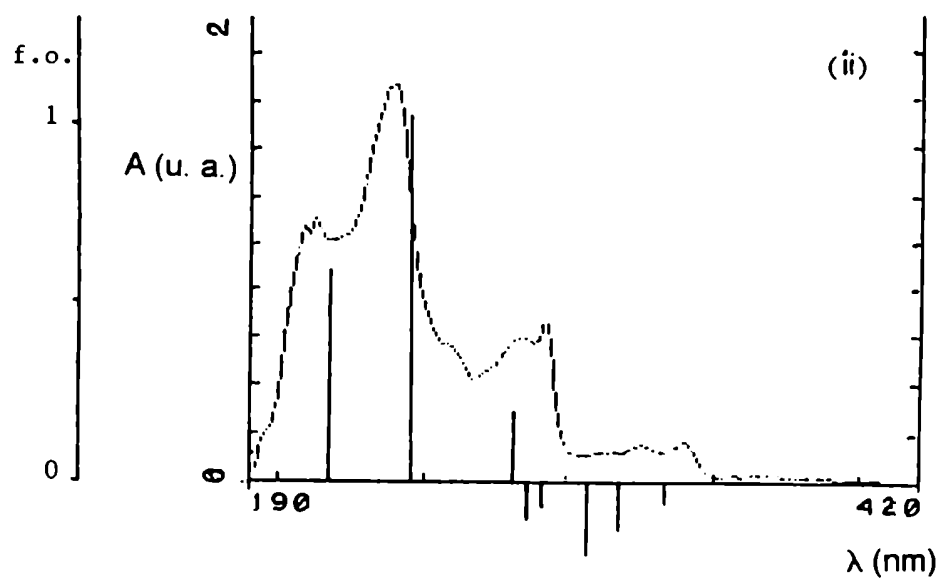
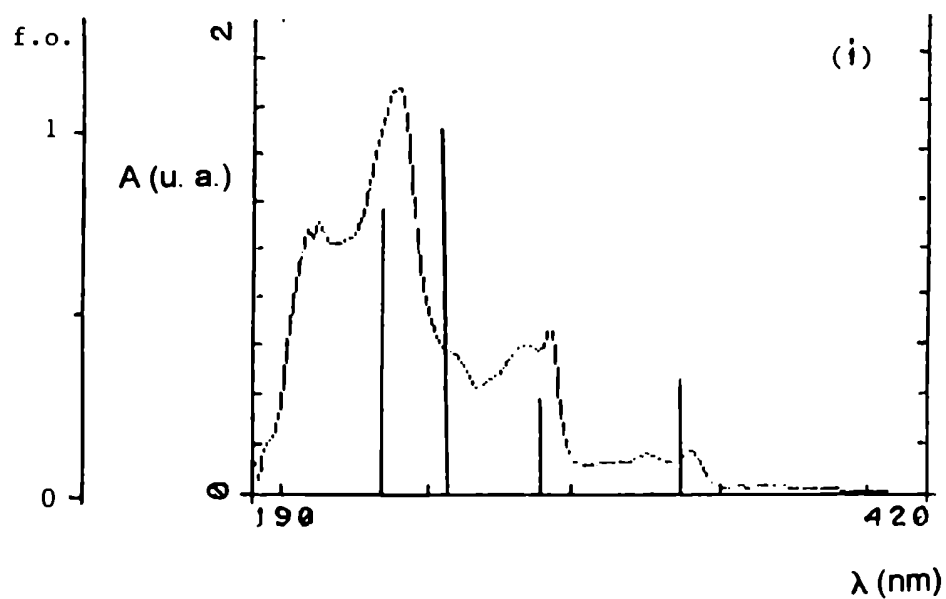


Diagrama -2(e). Comparación de los espectros electrónicos de absorción UV visible del N-fenil carbazol obtenidos experimentalmente (curva; EtOH) y por cálculo (diagramas de barra) (i) PM3-UHF y (ii) ZINDO/S (CI/ PM3).

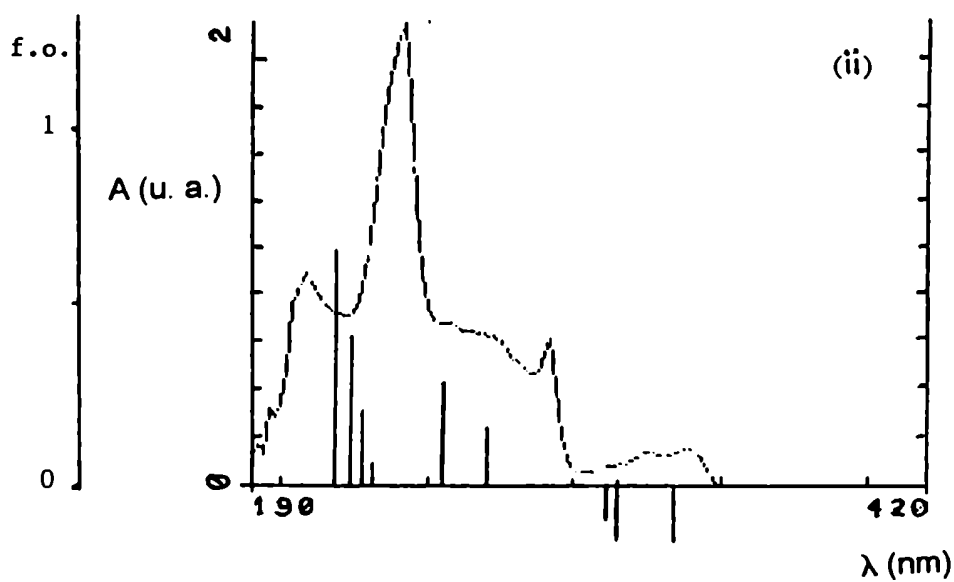
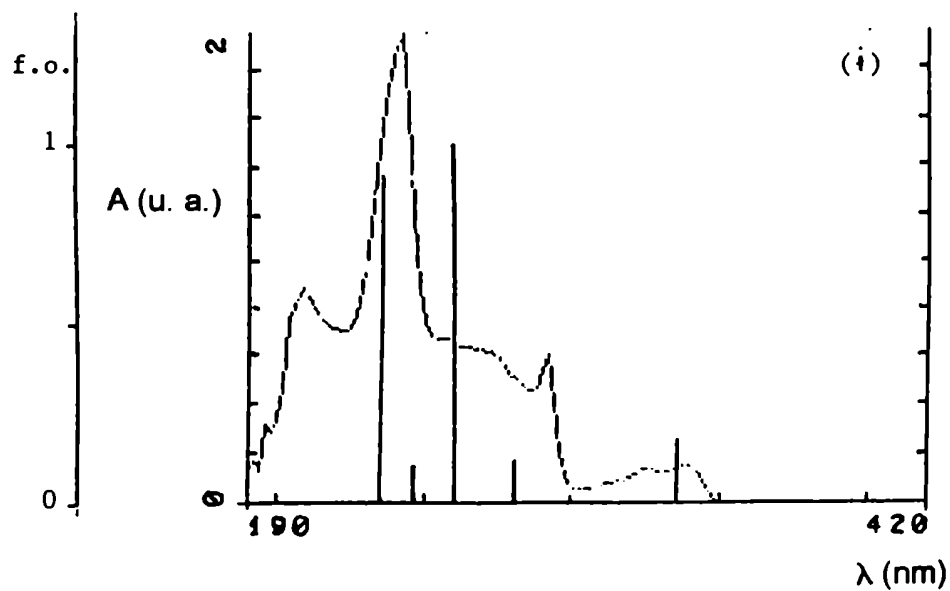


Diagrama -2(f). Comparación de los espectros electrónicos de absorción UV visible del N-vinil carbazol obtenidos experimentalmente (curva; EtOH) y por cálculo (diagramas de barra) (i) PM3-UHF y (ii) ZINDO/S (CI/ PM3).

Cálculo de los valores de λ_i (energía de reorganización interna) del carbazol, N-acetil carbazol y N-benzoil carbazol.

Los valores de λ_i para 1, 2 y 3 se calcularon como la diferencia del calor de formación de los cationes radicales con la geometría optimizada de la forma neutra (ΔH_f) y del calor de formación del catión radical con su geometría optimizada (ΔH_f (opt.)), respectivamente (157), según se muestra en la ecuación

$$\Delta H_f - \Delta H_f (\text{opt.}) = \lambda_i \quad [41]$$

Los valores de ΔH_f y ΔH_f (opt.) se presentan en la Tabla -72, los que fueron obtenidos empleando el método de cálculo semiempírico PM3. Los valores de λ_i así obtenidos para 3, 1 y 2 se presentan en la Tabla -22, en la Tabla -22* y en la Tabla -22**, respectivamente (ver Capítulo II).



INDICES



Indice de compuestos

- | | |
|---------------------------------|---------------------------------------|
| 1. N-Acetil carbazol | 27. 1-Bromo carbazol |
| 2. N-Benzoil carbazol | 28. 3-Bromo carbazol |
| 3. Carbazol | 29. 3,6-dibromo carbazol |
| 4. 1-Acetil carbazol | 30. 6-Bromo-3-carboxaldehido carbazol |
| 5. 3-Acetil carbazol | 31. 1-Carboxaldehido carbazol |
| 6. 4-Acetil carbazol | 32. 3-Carboxaldehido carbazol |
| 7. 3,N-Diacetil carbazol | 33. 6-Cloro-1-carboxaldehido carbazol |
| 8. 1-Benzoil carbazol | 34. 3-Carboetoxi-3-cloro carbazol |
| 9. 3-Benzoil carbazol | 35. 1-Bromo-6-carboetoxi carbazol |
| 10. 3,6-Dibenzoil carbazol | 36. 3-Bromo-6-carboetoxi carbazol |
| 11. Bibencilo | 37. 1-Cloro-N-acetil carbazol |
| 12. N,N-Biscarbazolilo | 38. 3-Cloro-N-acetil carbazol |
| 13. 3,6-Diacetil carbazol | 39. 3,6-Dicloro-N-acetil carbazol |
| 14. 1-Cloro carbazol | 40. 1,6-Dicloro-N-acetil carbazol |
| 15. 3-Cloro carbazol | 41. 1-Cloro-N-benzoil carbazol |
| 16. 3,6-Dicloro carbazol | 42. 3-Cloro-N-benzoil carbazol |
| 17. 1,6-Dicloro carbazol | 43. 3,6-Dicloro-N-benzoil carbazol |
| 18. 1,3,6-Tricloro carbazol | |
| 19. 1,3,6,8-Tetracloro carbazol | |
| 20. 1-Carboetoxi carbazol | |
| 22. 3-Carboetoxi carbazol | |
| 23. 1-Carbometoxi carbazol | |
| 24. 3-Carbometoxi carbazol | |
| 25. 1-Carboisopropoxi carbazol | |
| 26. 3-Carboisopropoxi carbazol | |

Indice de Tablas

	Página		Página		Página
Tabla -1	22	Tabla -29	175	Tabla -61	304
Tabla -2	25	Tabla -30	177	Tabla -62	306
Tabla -3	32	Tabla -31	186	Tabla -63	307
Tabla -4	39	Tabla -32	189	Tabla -64	310
Tabla -5(a)	52	Tabla -33	199	Tabla -65	312
Tabla -5(b)	54	Tabla -34	200	Tabla -66	313
Tabla -6(a)	61	Tabla -35	206	Tabla -67	315
Tabla -6(b)	63	Tabla -36	218	Tabla -68	320
Tabla -7	83	Tabla -37	220	Tabla -69	326
Tabla -8	86	Tabla -38	222	Tabla -70	415
Tabla -9	90	Tabla -39	224	Tabla -71	416
Tabla -10	94	Tabla -40	225	Tabla -72	428
Tabla -11	95	Tabla -41	228	Tabla -73	430
Tabla -12	97	Tabla -42	230	Tabla -74	431
Tabla -13	102	Tabla -43	233		
Tabla -14	105	Tabla -44	235		
Tabla -15	106	Tabla -45	240		
Tabla -16	110	Tabla -46	243		
Tabla -17	113	Tabla -47	251		
Tabla -18	114	Tabla -48	255		
Tabla -19	115	Tabla -49	256		
Tabla -20	115	Tabla -50	281		
Tabla -21	125	Tabla -51	286		
Tabla -22	132	Tabla -52	288		
Tabla -23	134	Tabla -53	289		
Tabla -24	139	Tabla -54	290		
Tabla -22*	143	Tabla -55	291		
Tabla -25	147	Tabla -56	292		
Tabla -22**	150	Tabla -57	294		
Tabla -26	154	Tabla -58	295		
Tabla -27	164	Tabla -59	297		
Tabla -28	174	Tabla -60	297		

Índice de ecuaciones

	Página		Página
Ecuación [1]	21	Ecuación [25]	133
Ecuación [2]	24	Ecuación [26]	137
Ecuación [3]	81	Ecuación [27]	155
Ecuación [4]	85	Ecuación [28]	157
Ecuación [5]	85	Ecuación [29]	179
Ecuación [6]	86	Ecuación [30]	202
Ecuación [7]	86	Ecuación [31]	203
Ecuación [8]	86	Ecuación [32]	204
Ecuación [9]	91	Ecuación [33]	204
Ecuación [10]	91	Ecuación [34]	213
Ecuación [11]	120	Ecuación [35]	243
Ecuación [12]	121	Ecuación [36]	268
Ecuación [13]	121	Ecuación [37]	379
Ecuación [14]	122	Ecuación [38]	379
Ecuación [15]	122	Ecuación [39]	379
Ecuación [16]	122	Ecuación [40]	420
Ecuación [17]	122	Ecuación [41]	445
Ecuación [18]	183		
Ecuación [19]	123		
Ecuación [20]	130		
Ecuación [21]	131		
Ecuación [22]	132		
Ecuación [23]	132		
Ecuación [24]	132		

Índice de Figuras

	Página		Página		Página
Figura -1(a)	12	Figura -12(a)	65	Figura -31	142
Figura -1(b)	12	Figura -12(b)	66	Figura -32	145
Figura -1(c)	14	Figura-12(c)	67	Figura -33	149
Figura -2	15	Figura -12(d)	68	Figura -34	152
Figura -3(a)	17	Figura 13(a)	72	Figura -35	156
Figura -3(b)	17	Figura -13(b)	73	Figura -36	158
Figura -3(c)	18	Figura -14(a)	76	Figura -37	160
Figura -4	25	Figura -14(b)	77	Figura -38	180
Figura -5(a)	30	Figura -15	87	Figura -38(c)	181
Figura -5(b)	31	Figura -16	88	Figura -39	183
Figura -6(a)	36	Figura -17	89	Figura -40	185
Figura -6(b)	37	Figura -18	92	Figura -41	213
Figura -7	41	Figura -19	93	Figura -42	214
Figura -8	42	Figura -20	99	Figura -43	216
Figura -9(a)	44	Figura -21	100	Figura -44	217
Figura -9(b)	45	Figura -22	101	Figura -45	219
Figura -9(c)	46	Figura -23	103	Figura -46	221
Figura -10(a)	48	Figura -24	107	Figura -47	223
Figura -10(b)	49	Figura -25	108	Figura -48	226
Figura -10(c)	50	Figura -26	109	Figura -49	232
Figura -11(a)	56	Figura -27	111	Figura -50	234
Figura -11(b)	57	Figura -28	120	Figura -51	236
Figura-11(c)	58	Figura -29	129	Figura -52	238
Figura -11(d)	59	Figura -30	136	Figura -53	239

Figura -54	241
Figura -55	244
Figura -56	246
Figura -57	248
Figura -58	250
Figura -59	252
Figura -60	254
Figura -61	258
Figura -62	262
Figura -63	264
Figura -64	283
Figura -65(a)	301
Figura -65(b)	301
Figura -65(c)	302
Figura -65(d)	302
Figura -66	303
Figura -67	319
Figura -68	329
Figura -69	418

Indice de Esquemas

	Página
Esquema I	163
Esquema II	194
Esquema III	202
Esquema IV	209
Esquema V	211
Esquema VI	271
Esquema VII	272
Esquema VIII	299
Esquema IX	317

Indice de Diagramas

	Página
Diagrama-1(a)	432
Diagrama-1(b)	433
Diagrama-1(c)	434
Diagrama-1(d)	435
Diagrama-1(e)	436
Diagrama-1(f)	437
Diagrama -1(g)	438
Diagrama-2(a)	439
Diagrama-2(b)	440
Diagrama-2(c)	441
Diagrama-2(d)	442
Diagrama-2(e)	443
Diagrama-2(f)	444



RESUMEN



En este trabajo de Tesis se estudiaron las propiedades fotofísicas y la reactividad fotoquímica del carbazol (**3**) y sus N-acil derivados, (N-acetil carbazol (**1**) y N-benzoil carbazol (**2**)) en solución, en presencia de polihalogenuros de metilo.

Los resultados obtenidos han permitido continuar con los trabajos realizados previamente en nuestro laboratorio dirigidos al estudio de la fotoquímica de compuestos aromáticos nitrogenados tales como indoles, piridoindoles (β -carbolinas) y carbazoles ((**1**) - (**5**)).

Al iniciar el presente estudio se registraron los espectros electrónicos de absorción UV visible de soluciones de **1**, **2** y **3** en diferentes solventes orgánicos. Al analizar los espectros del carbazol se observó que la banda de menor energía asociada a la transición (0,0) presentaba un corrimiento hacia el rojo (corrimiento batocrómico) con el aumento de la polaridad del solvente, siendo este comportamiento característico de las transiciones de tipo π, π^* , e indicando que el estado electrónico excitado de **3** está ligeramente más estabilizado en solventes de mayor polaridad respecto del estado electrónico fundamental. Para el N-acetil carbazol y el N-benzoil carbazol se observó que la banda de menor energía asociada a la transición (0,0), también de tipo π, π^* , es poco sensible al cambio de la polaridad del solvente. Sólo cuando los solventes eran polares y próticos (alcoholes) se observó un corrimiento de dicha banda hacia el azul (corrimiento hipsocrómico). Dicho comportamiento se debería a que la protonación del oxígeno carbonílico produce un aumento de la densidad de carga positiva sobre el carbono carbonílico aumentándose así la capacidad atractora de electrones del grupo acilo.

Paralelamente, se estudió el efecto que el aumento de la concentración del sustrato carbazólico tiene en la absorbancia de los sustratos estudiados en solventes tales como EtOH, CH_2Cl_2 , CHCl_3 y CCl_4 . La concentración de las soluciones de **1**, **2** y **3** se varió entre 10^{-5} y 10^{-2} mol.dm⁻³. Del análisis de los resultados obtenidos se concluye que en todos los casos se verifica la ley de

Lambert-Beer en el rango de concentraciones comprendidas entre 1×10^{-5} y 6×10^{-4} mol.dm⁻³, mientras que a valores de concentraciones mayores que 6×10^{-4} mol.dm⁻³ se observa una desviación negativa de dicha ley. Esta desviación es atribuida al hecho que el carbazol y sus N-acil derivados **1** y **2** formarían en el estado electrónico fundamental agregados de tipo diméricos (o de molecularidad superior) llamados complejos de transferencia de carga (CTC) o complejos de tipo donador aceptor de electrones (EDA). Estos tipos de complejos se caracterizan por presentar, en la mayoría de los casos, en sus espectros electrónicos de absorción UV una banda ancha sin resolución espectral corrida, según el tipo de estructura, al azul o al rojo respecto de las bandas correspondientes al monómero. En el caso de los tres sustratos estudiados en este trabajo de Tesis se observa que la nueva banda aparece corrida al rojo.

Paralelamente, se estudiaron los espectros de emisión y de excitación fluorescente de soluciones de **1**, **2** y **3** en diversos solventes, analizándose tanto el efecto del cambio de la polaridad del solvente y de otras propiedades de éste así como el efecto que ejerce el aumento de la concentración del sustrato en un dado solvente, empleándose para ello las técnicas de luminiscencia a 90° y 45°. En los espectros electrónicos de emisión fluorescente de soluciones de **1**, **2** y **3**, a una dada concentración, se observa que un aumento de la polaridad del solvente produce un corrimiento batocrómico de la $\lambda_{\text{max}}(\text{em})$ asociada a la transición (0,0), el que resulta mayor que el observado en los correspondientes espectros electrónicos de absorción UV ($\lambda_{\text{max}}(\text{abs})$ (0,0)). Este comportamiento es típico de las transiciones electrónicas del tipo π, π^* , indicando nuevamente que los estados electrónicos excitados de dichos sustratos están más estabilizados en solventes más polares, tales como EtOH y MeCN. Cuando se usó el modelo desarrollado por Lippert-Mataga se observó que nuestros resultados experimentales se ajustan muy bien a dicho modelo. Además, este modelo nos permitió determinar los valores de $\Delta\mu$

experimentales ($\Delta\mu = \mu_e - \mu_r$) asociados a las transiciones (0,0) del carbazol y en el caso especial de éste el valor se aproxima satisfactoriamente a aquél obtenido por Mataga por cálculo teórico. Para el caso de los N-acil carbazoles también se determinaron los valores experimentales de $\Delta\mu$, los que no habían sido previamente informados en la literatura. En este presente trabajo de Tesis, también se han calculado los valores de $\Delta\mu$ asociados a las transiciones $S_0 \rightarrow S_1$ para estos compuestos en fase gaseosa, haciendo uso del método PM3.

También, se registraron los espectros electrónicos de excitación fluorescente de **1**, **2** y **3** en los diversos solventes seleccionados resultando éstos totalmente superponibles a los correspondientes espectros electrónicos de absorción UV, presentando además la misma resolución espectral que éstos. Además, los espectros electrónicos de emisión fluorescente de los sustratos estudiados (**1**, **2** y **3**) mantienen la estructura vibracional, como correcta "imagen especular", de las bandas de absorción de menor energía asociadas a las transiciones (0,0), respecto tanto de los espectros electrónicos de absorción UV como de los de excitación fluorescente, en todos los solventes empleados. También se midieron en todos los casos los rendimientos cuánticos de emisión fluorescente (ϕ). A partir de los valores de ϕ obtenidos para dichos sustratos se concluye que el carbazol es mejor emisor fluorescente que **1** y que **2** debido probablemente a que la presencia de los grupos CH_3CO y PhCO en la posición 9 (NH) del carbazol favorecerían la desactivación del estado electrónico excitado singulete por vías emisivas y no emisivas (cruce intersistemas; liberación de calor al medio), las que competirían eficientemente con el de emisión fluorescente.

Cuando se estudió la variación de los espectros electrónicos de emisión fluorescente de los sustratos **1**, **2** y **3** con la concentración de los mismos se observó que las intensidades relativas de emisión fluorescente a sus $\lambda_{\text{max}}(\text{em})$ dependían fuertemente de la concentración del sustrato cuando se emplearon solventes no

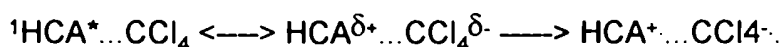
halogenados. A partir de concentraciones iguales o mayores que $2,00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, dichos espectros electrónicos presentan una nueva y débil señal cuyos $\lambda_{\text{max}}(\text{em})$ se encuentran corridos hacia el rojo respecto de las $\lambda_{\text{max}}(\text{em})$ del sustrato estudiado y cuyas intensidades relativas de emisión fluorescente aumentan ligeramente con el aumento de la concentración, observándose en todos los casos un punto isosbético. Este comportamiento sugiere la formación de un nuevo fluoróforo que estructuralmente correspondería a un excímero ($\text{HCA}^* \dots \text{HCA}$) o bien a un agregado, posiblemente dimérico ($(\text{HCA})_2$), electrónicamente excitado.

Al estudiar la dependencia de los espectros electrónicos de excitación fluorescente de los mismos sustratos con su concentración se observa que las intensidades relativas a las longitudes de onda correspondientes a los máximos de excitación fluorescente disminuyen con el aumento de la concentración del sustrato carbazólico y a su vez se observa la aparición de una nueva señal corrida hacia el rojo respecto de las bandas del monómero. La $\lambda_{\text{max}}(\text{exc})$ de esta nueva señal coincide con la nueva $\lambda_{\text{max}}(\text{abs})$ observada en el correspondiente espectro de absorción la que fue asociada con la formación de agregados de tipo diméricos (CTC o EDA), aumentando su intensidad relativa con el aumento de la concentración.

Al realizar estas experiencias empleando la técnica de luminiscencia frontal (45°) se verificó que las nuevas bandas observadas corresponderían estructuralmente a un agregado de tipo dimérico (CTC) o un excímero y que las mismas no se deberían simplemente a algún efecto de tipo óptico (filtro interno), dado que se trabajó con soluciones altamente concentradas.

Cuando se registraron los espectros electrónicos de emisión fluorescente de 1, 2 y 3 en solventes halogenados tales como CH_2Cl_2 , CHCl_3 y CCl_4 , empleando la técnica de luminiscencia a 90° , se observó para los dos primeros solventes que la intensidad relativa de emisión fluorescente, a la $\lambda_{\text{max}}(\text{em})$ del monómero, disminuían

notablemente respecto de aquéllas para las soluciones etanólicas de los mismos sustratos, no observándose emisión alguna de las formas monoméricas de **1**, **2** y **3** cuando se empleó CCl₄ como solvente. Sin embargo, para las soluciones de **2** en los solventes halogenados antes mencionados se observó además una nueva señal de emisión fluorescente diferente a la de la forma monomérica y a la del excímero, la que fue asignada a una nueva especie emisora de tipo excíplete (HCA*...CCl₄), cuyas intensidades relativas de máximos de emisión fluorescente y cuyas $\lambda_{\text{max}}(\text{em})$ aumentaban con el aumento de la polaridad del solvente empleado. Si bien para las soluciones de **1** y de **3** en los mismos solventes halogenados no se observó una nueva especie emisora fluorescente (excíplete), teniendo en cuenta que las $\lambda_{\text{max}}(\text{em})$ de dichos monómeros disminuyen notoriamente cuando se emplean los solventes halogenados, es probable que los excípletes también se formen y que los mismos se desactiven principalmente por vías no emisivas (cruce intersistemas; liberación de calor al medio) o a través de procesos irreversibles de transferencia de electrones del tipo:



Este comportamiento correspondería a un quenching del estado electrónico excitado (S₁) de los sustratos **1**, **2** y **3** por aceptores de electrones. Cuando se extendió el estudio empleando polibromometanos (CH₂Br₂, CHBr₃, CBr₄ y CBrCl₃) también se observó el mismo comportamiento. Siendo el fenómeno de quenching un proceso dinámico, la forma de caracterizarlo experimentalmente es a través de la ecuación de Stern-Volmer: $I_0/I = 1 + K_{\text{SV}}[Q]$, donde K_{SV} es la constante de proporcionalidad, la que se relaciona directamente con la constante de quenching (K_Q) a través de la expresión: $K_{\text{SV}} = \tau_0 K_Q$, donde τ_0 es el tiempo de vida de la especie emisora en su estado electrónico excitado, en el solvente de trabajo. Paralelamente, se verificó que **1**, **2** y **3** en el estado fundamental no formaban complejos del tipo CTC o EDA con los distintos quenchers usados ya que cuando se

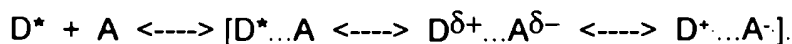
registraron los espectros electrónicos de excitación fluorescente en presencia de estos quenchers no se observó una nueva banda en dichos espectros, siendo por lo tanto poco probable que el proceso de quenching sea simultáneamente de tipo dinámico y estático.

Del análisis de los valores obtenidos para las constantes de quenching (K_Q) de **1**, **2** y **3**, en un dado solvente se concluye que dichos valores aumentan con el aumento del potencial electroquímico de reducción (E^{red}) de los quenchers empleados, lo que indica que al tener el quencher una mayor capacidad oxidante se aumenta la eficiencia de la desactivación que ocurre durante el proceso de colisión entre el fluoróforo electrónicamente excitado y el quencher. Además, a una dada temperatura la K_Q disminuye su valor con el aumento de la viscosidad del solvente empleado avalando este resultado el modelo de quenching propuesto el que sería de tipo colisional. También, cuando se estudió la dependencia de la K_Q con la temperatura, usándose al CCl_4 como quencher, se observó que al aumentar la temperatura del sistema se producía un aumento del valor de la K_Q estando esto de acuerdo, una vez más, con el modelo de quenching colisional propuesto.

Paralelamente, se estudió la dependencia de la constante de quenching con el potencial de oxidación del donor de electrones en el estado electrónico excitado (Δ), en EtOH, a temperatura ambiente, usándose al CCl_4 como aceptor de electrones. Los donores de electrones empleados fueron carbazol, N-fenil, N-vinil, N-metil, N-acetil, N-benzoil, 3-cloro y 3,6-dibromo carbazol. Los resultados obtenidos muestran que el valor de la K_Q aumenta con el aumento de la capacidad reductora del donor de electrones en su estado electrónico excitado (Δ), siendo este comportamiento paralelo a aquél observado al variar la afinidad electrónica de los aceptores de electrones.

El conjunto de resultados obtenidos al estudiar el quencheo de la emisión fluorescente de **1** y de **3** por los halometanos, nos llevaron a proponer la formación

de un exciplete, en el que se produciría una parcial transferencia de carga, entre el fluoróforo y el quencher, como se muestra a continuación:



Dependiendo de las propiedades de óxido reducción del par donador aceptor, la transferencia de carga podría ser total, parcial, reversible o irreversible. Una forma de evaluar *a priori* la factibilidad de este proceso es calculando la variación de la energía libre standard de Gibbs (ΔG°_{TE}) que acompaña al proceso de transferencia electrónica haciendo uso de la ecuación de Rehm-Weller: $\Delta G^\circ_{TE} = 23,06 \cdot [E^\circ(D) - E^{red}(A)] - \Delta E_{exc}(0,0)$.

En el presente trabajo de Tesis se ha evaluado la factibilidad termodinámica de la reacción de transferencia electrónica fotoinducida entre los sustratos **1**, **2** y **3** y diversos quenchers (CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CCl_4 , $CHBr_3$, CBr_4 , $BrCH_2CH_2Br$), en solventes de diferente polaridad, empleando dicha ecuación. En la mayoría de los casos se observó que dicho proceso es termodinámicamente factible y exergónico ($\Delta G^\circ_{TE} < 0$), salvo en los casos en que los donores de electrones fueron **1** y **2** y el aceptor de electrones fue el CH_2Cl_2 , obteniéndose en estos casos valores de ΔG°_{TE} mayores que cero (procesos endergónicos). Además, en todos los casos se observó que a medida que los valores de ΔG°_{TE} disminuyen (proceso de transferencia electrónico más exergónico) los valores de K_Q aumentan hasta alcanzar el valor máximo posible, correspondiendo éste a la constante de velocidad difusional (K_{dif}) en un solvente dado.

De acuerdo al modelo desarrollado por Kikuchi se observó, para los tres sustratos estudiados, que cuando el quencher empleado era CH_2Cl_2 , los valores calculados de ΔG°_{TE} eran mayores que el valor del "switch over" por lo que la etapa primaria de dicho proceso sería la formación del exciplete entre los sustratos y el CH_2Cl_2 , debido a que la pequeña superposición entre las energías que describen el estado electrónico excitado del exciplete y el estado electrónico del par ión radical

sólo permitiría un mezclado parcial de dichos estados. En consecuencia, procesos de desactivación del exciplete por vías emisivas y no emisivas reducirían la posibilidad de la formación del par ión radical. Cuando se emplearon los otros aceptores de electrones antes mencionados se observó, en todos los casos, que los valores de ΔG^0_{TE} eran menores que el valor del "switch over" por lo que etapa determinante del proceso de transferencia electrónica sería la formación de un exciplete altamente polarizado, seguida de una rápida desactivación vía la formación del par ión radical. Esta descripción se ajusta muy bien a una proceso de transferencia electrónica de tipo "outer-sphere".

Paralelamente, se determinaron los valores de la barrera intrínseca ($\Delta G^*(0)$) del proceso de transferencia electrónica estudiado para **1**, **2** y **3** en solventes de diferente polaridad (MeCN, EtOH, i-PrOH), mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^* + 23,06.E^{red}(A) = 23,06.E^{ox}(D) - \Delta E_{exc}(0,0) + [\Delta G^*(0)]^2/\Delta G^*$$

haciendo uso para ello de parámetros cinéticos y termodinámicos que determinamos experimentalmente. A partir de los valores obtenidos de $\Delta G^*(0)$ se calcularon los valores de la energía de reorganización (λ) para cada uno de los sustratos empleando el modelo desarrollado por Marcus mediante la expresión:

$$\Delta G^*(0) = (\lambda_i + \lambda_o)/4 = \lambda/4.$$

De acuerdo al modelo desarrollado por Marcus-Hush se calculó, para cada donador de electrones, el valor teórico de la energía de reorganización del solvente (λ_o). Por modelado molecular, empleando el método semiempírico PM3, el que fue usado tanto para la optimización de la geometría molecular como para hacer los cálculos "single point", se calcularon los valores de la energía de reorganización interna asociada con el cambio estructural de las especies involucradas (λ_i), para cada uno de los sustratos estudiados (**1**, **2** y **3**).

Del análisis de los resultados obtenidos se concluye que existe una aceptable correlación entre los valores calculados para λ , ($\lambda = \lambda_i + \lambda_o$) y aquéllos obtenidos

experimentalmente a través de la barrera intrínseca $\Delta G^\ddagger(0)$. Estos resultados, que no presentan antecedentes en la literatura, indicarían nuevamente que el proceso de transferencia electrónica fotoinducido estudiado en este trabajo de Tesis, se ajusta bastante bien al modelo desarrollado por Marcus-Hush.

Paralelamente, se verificó que los valores experimentales obtenidos para las constantes de quenching (K_Q) se ajustan muy bien a las curvas teóricas que resultan de representar gráficamente el $\log(K_Q)$ vs ΔG°_{TE} , empleando la relación de energía de Rehm-Weller ($\Delta G^\ddagger = \Delta G^\circ_{TE}/2 + [(\Delta G^\circ_{TE})^2/4 + (\Delta G^\ddagger(0))^2]$) y no así cuando se usó la relación de energías de Marcus ($\Delta G^\ddagger = \Delta G^\ddagger(0) \cdot [1 + \Delta G^\circ_{TE}/4 \cdot \Delta G^\ddagger(0)]^2$). Este hecho se explicaría teniendo en cuenta que aún en los casos de máxima K_Q observada el proceso predominante de quencheo sería una transferencia de electrones de tipo "outer-sphere" seguida de una ruptura heterolítica de tipo concertada e irreversible de la unión carbono halógeno, lo que tornaría prácticamente muy poco probable el proceso primario de tipo "back-electron transfer".

En vista de los resultados obtenidos al estudiar el quencheo producido por diferentes halometanos en la emisión fluorescente del carbazol y sus N-acil derivados en solución, se decidió estudiar detalladamente las transformaciones químicas permanentes que acompañaban al proceso de quenching, con el objeto de aislar, caracterizar e identificar a los fotoproductos estables que se formaran y proponer un mecanismo que describiera la fotorreacción estudiada.

Los primeros resultados se obtuvieron luego de irradiar una solución etanólica de **3** en presencia de CCl_4 y en atmósfera inerte. El análisis cromatográfico indicó que se formaban dos fotoproductos principales, los que resultaron ser 1-cloro carbazol (**14**) y 3-cloro carbazol (**15**), además de recuperarse materia prima inalterada. Además, la solución fotolizada presentaba un pH ácido. Cuando se modificó la atmósfera del sistema por burbugeo de oxígeno en la solución, se observó que la relación porcentual de **15** a **14** se mantenía constante pero se

formaban además dos fotoproductos minoritarios, los que resultaron ser 1-carboetoxi carbazol (**20**) y 3-carboetoxi carbazol (**21**). La formación de éstos fotoproductos se debería a que la especie $\cdot\text{CCl}_3$ se oxida fácilmente a la unidad $\cdot\text{COCl}$, la que reaccionaría con **3** para dar en un medio etanólico los ésteres antes mencionados.

Al repetirse las irradiaciones en presencia de atrapantes de radicales (scavenger) tales como ciclohexeno y α -metil estireno se observó que los rendimientos químicos de formación de **14** y de **15** no se modificaban, tal cual ocurría en presencia de oxígeno, lo que estaría de acuerdo con que la formación de los mismos ocurriría en la caja del solvente. Además, la presencia de dichos "scavangers" produjo una drástica disminución de los fotoproductos oxigenados **20** y **21** debido a que dichos atrapantes reaccionarían eficientemente con la unidad $\cdot\text{CCl}_3$, inhibiéndose de esta manera las etapas de propagación de la cadena radical, donde dicha unidad se oxidaría a $\cdot\text{COCl}$.

Cuando se realizaron las irradiaciones de **3** en presencia de otros aceptores de electrones tales como CH_2Br_2 , CHBr_3 y CBr_4 , también se observó que se formaban dos fotoproductos, los que resultaron ser 1-bromo carbazol (**27**) y 3-bromo carbazol (**28**), además de recuperarse materia prima inalterada y en todos los casos alcanzar las soluciones fotolizadas pH ácido. El conjunto de los resultados obtenidos nos indica que la transferencia electrónica fotoinducida es eficiente e irreversible, aislándose fotoproductos carbazólicos que incorporan cloro o bromo en su estructura.

Cuando se modificó el solvente de la reacción, seleccionándolo según la polaridad creciente de acuerdo a los valores del parámetro de Reichardt, no se observó un cambio significativo de los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos **14** y **15**, concluyéndose que el solvente no tendría una participación importante en la etapa de formación de los mismos. Además, cuando se aumentó la viscosidad del solvente tampoco se observó un efecto significativo sobre la

distribución de **14** y **15**. Estos resultados nos indicaría una vez más, que dichos fotoproductos se formarían en la caja del solvente, no afectando al proceso la mayor o menor polaridad y viscosidad del medio de reacción.

También se observó que el porcentaje de formación de HCl aumentaba con la polaridad del solvente y con la capacidad donora de hidrógeno del mismo, indicando ambos resultados que el solvente participaría en la etapa de propagación de la reacción radicalaria iniciada por la especie $\cdot\text{CCl}_3$ que escapa de la caja del solvente.

Con el objeto de obtener información adicional sobre el mecanismo de formación de los fotoproductos **14** y **15** se realizaron irradiaciones de **3** en presencia de *p*-DCNB, en reemplazo del CCl_4 y usando al LiCl como fuente de aniones cloruros. En estas experiencias no se formaron los fotoproductos **14** y **15**, si bien la transferencia electrónica es termodinámicamente factible y la emisión fluorescente de **3** es quencheada eficientemente por dicho aceptor de electrones. El exciplete formado presentaría una particularidad estructural debido a que los electrones disponibles del donor interactuarían con un orbital vacante del aceptor, de naturaleza π , favoreciéndose en este caso la reversibilidad del proceso (back-electron transfer). Tal estabilización no tendría lugar cuando se emplearon los polihalogenuros de metilo como aceptores de electrones ya que los mismos carecen de orbitales π vacantes en su estructura. Además, es importante tener en cuenta que en estos aceptores de electrones ocurre la ruptura de la unión C-X (X = Cl o Br) en forma concertada con el proceso de transferencia electrónica, generándose en la caja del solvente el catión radical, el anión halogenuro y la especie $\cdot\text{CX}_3$. De esta manera se vería favorecida la reacción de adición nucleofílica entre el catión radical y el anión halogenuro (par en íntimo contacto) durante el tiempo de vida del primero (20 nseg). En el caso en que se emplearon aceptores de electrones con orbitales vacante de tipo π , no se observó la formación de cloro derivados debido a que el anión cloruro (LiCl) no se encontraría en íntimo contacto con el catión radical

formado a partir de las transferencia electrónica entre el carbazol electrónicamente excitado y el *p*-DCNB (aceptor), predominando en este caso el proceso de "back-electron transfer".

Complementariamente, en este trabajo de Tesis también se analizaron las propiedades ácido base del catión radical de **3**, empleándose el modelo desarrollado por Bordwell. De los resultados obtenidos se concluye que el catión radical de **3** es un ácido débil ($pH = 5$ u.a.) y que los procesos que describen la pérdida de un protón y la pérdida de un átomo de hidrógeno a partir de él resultan ser altamente endergónicos, prevaleciendo el primer proceso sobre el segundo. Por tal motivo es probable que la reacción de adición nucleofílica del halogenuro al catión radical de **3** ocurra antes que (o simultáneamente con) la pérdida del protón para dar finalmente los fotoproductos de sustitución clorados o bromados.

En vista de los resultados obtenidos al estudiar la fotofísica de **3** en solución y la fotoquímica del mismo frente a diferentes aceptores de electrones, se propone un mecanismo general de reacción (ver Esquema IV) que representaría en forma simplificada la fotorreacción estudiada.

También, se estudiaron los aspectos cinéticos de la reacción de transferencia electrónica fotoinducida para el carbazol determinándose los parámetros cinéticos K_{obs} y ϕ . A partir de ellos se concluye que la fotorreacción estudiada seguirían una cinética de pseudo primer orden, cuando se trabaja en exceso del aceptor de electrones. También se observa que un aumento de la capacidad oxidante del aceptor de electrones ($E^{red}(A)$) produce un aumento de la velocidad de la reacción estudiada, lo que estaría de acuerdo con el mecanismo de reacción propuesto, iniciado por una transferencia electrónica. Además, se observa que a altas concentraciones de **3** la velocidad de la fotorreacción disminuye notablemente, concluyéndose que a estas concentraciones se favorecería la formación de CTC (o EDA) en el estado electrónico fundamental y/o excímeros en el estado electrónico

excitado, procesos ambos que competirían eficientemente con la transferencia electrónica fotoinducida.

También, se estudió la reacción de transferencia electrónica fotoinducida entre los N-acil carbazoles **1** y **2** en su estado electrónico excitado y el CCl_4 , en su estado electrónico fundamental, en escala preparativa, en solventes tales como benceno, EtOH y MeCN. Los resultados obtenidos indican que se forman para el caso de **1** cuatro fotoproductos, los que resultaron ser carbazol (**3**), 1-acetil carbazol (**4**), 3-acetil carbazol (**5**) y 3-cloro-N-acetil carbazol (**37**), cuyos porcentajes relativos de formación variaron significativamente con el cambio de la polaridad del solvente. De dichos resultados se concluye que en este caso operarían dos mecanismos paralelos: el fotorreordenamiento de Fries que da origen **3**, **4** y **5**, y la transferencia electrónica fotoinducida que da origen a **3** y a **37**, siendo **37** el fotoproducto mayoritario, y anulándose en ciertas condiciones completamente el fotorreordenamiento de Fries. El origen de **3**, en estas condiciones experimentales, se debe a que **1** se hidroliza a **3** cuando el pH del medio es menor que 4 u. a..

Cuando se analizaron los resultados obtenidos al estudiar la fotorreacción para **2** se concluyó que al usar benceno como solvente no hay reacción química alguna, mientras que en EtOH se forman los fotoproductos **3** y **27**, además de recuperarse materia prima **1** y de alcanzarse en la solución pH ácido. En este caso, el mecanismo de reacción que sólo operaría es el de transferencia electrónica fotoinducida ya que no se aislan los fotopropductos reordenados 1-benzoil carbazol (**8**) y 3-benzoil carbazol (**9**). La propuesta mecanística sugerida para cuando el solvente es polar (EtOH y MeCN), transferencia de electrones fotoinducida, se vería avalada por el hecho que para **1** y para **2** se pudiera caracterizar los cationes radicales formados a partir de ellos en las mismas condiciones experimentales que en las usadas en las irradiaciones en escala preparativa, por la técnica de Laser

Flash Photolysis. En dichas condiciones experimentales los productos mayoritarios resultaron ser los productos halogenados **37** y **42**, respectivamente.

Como es sabido la irradiación de los N-acil carbazoles **1** y **2** en solución, pueden presentar la ruptura de la unión N-CO (grupo amida) seguida por la formación de nuevas uniones σ_{C-CO} entre las especies primarias formadas. Esta reacción se conoce como fotorreordenamiento de Fries. Debido a que al estudiar la reacción de transferencia electrónica fotoinducida de dichos sustratos se observó, que el fotorreordenamiento de Fries competía con ésta en solventes poco polares, se decidió realizar un estudio detallado de la misma.

El estudio se inició irradiando una solución bencénica de **1** con una lámpara de Hg de alta presión (banco óptico, $\lambda_{exc} = 313$ nm), en atmósfera inerte (Ar). El análisis cromatográfico indicó que se formaban tres fotoproductos, los que resultaron ser **3**, **4** y **5**, además de recuperarse materia prima **1** inalterada. Dichos fotoproductos fueron los esperados para la reacción de fotorreordenamiento de Fries, tal cual se muestra en el Esquema VII. Cuando se varió la atmósfera del sistema (aire y burbujeo de O₂), no se observó variación alguna de los porcentajes de conversión de **1** así como de los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos. De los resultados obtenidos se concluye que el O₂ no quenchea al N-acetil carbazol en su estado electrónico excitado fotorreactivo, el que sería singulete.

Cuando se repitió la fotorreacción para **2**, en las mismas condiciones experimentales antes mencionadas, se obtuvieron los fotoporductos **3**, **8**, **9** y bibencilo (**11**), cuyos rendimientos químicos no variaron significativamente al modificarse la atmósfera del sistema (Ar, aire y O₂), por lo que se concluye también que el estado electrónico excitado fotorreactivo de **2** sería singulete.

Paralelamente, se estudió la fotoestabilidad de los fotoproductos carbonílicos (cetónicos) **4**, **5**, **8** y **9**, irradiando a cada uno de ellos en benceno, en atmósfera

inerte, concluyéndose en todos los casos que dichos compuestos carbonílicos son fotoestables en nuestras condiciones experimentales.

Con el objeto de obtener más información acerca del estado electrónico fotorreactivo de **1** y de **2**, se realizaron paralelamente experiencias en presencia de un fotosensibilizador donador de energía triplete (xantona) y de un quencher de energía triplete (tetrametildiazetina dióxido). Los resultados obtenidos nos permiten concluir que de poblarse el estado electrónico excitado triplete tanto de **1** como de **2** éste no es fotorreactivo. Cuando se empleó el quencher de energía triplete se observó que no se afectaba significativamente la conversión de la materia prima (**1** y **2**) así como tampoco se afectaba la distribución de los fotoproductos formados, indicando esto una vez más que el probable estado electrónico excitado fotorreactivo de dichos sustratos sería el singulete.

Cuando se variaron paralelamente la λ_{exc} y la intensidad de luz empleada en la irradiación de las soluciones de **1** y de **2**, no se observaron modificaciones significativas ni de la conversión de **1** y de **2** ni de los rendimientos químicos de formación de los fotoproductos. De los resultados obtenidos se concluye que para ambos sustratos se poblaría el mismo estado electrónico excitado fotorreactivo, el que sería el singulete de menor energía (S_1), y que el proceso de absorción de luz no sería la etapa determinante de la velocidad de la reacción de fotorreordenamiento de Fries.

Cuando se modificó la polaridad del solvente de las soluciones de **1** y de **2** se observa que los rendimientos químicos de los fotoproductos reordenados (**4**, **5**, **8** y **9**) disminuye al aumentar la polaridad del sistema, mientras que la formación de **3** resulta ser más independiente del mismo, en ambas experiencias. Estos resultados permiten concluir que la menor fotorreactividad de **1** y de **2** en solventes polares se debería a una estabilización no conducente a la formación de fotoproductos, por disminución de la energía del estado electrónico excitado singulete. La poca

sensibilidad que muestra la formación de **3** en ambas experiencias a la polaridad del solvente se debería a que los solventes más polares empleados también son buenos donores de hidrógeno, formándose **3** a partir del radical carbazolilo, por abstracción de un átomo de hidrógeno de dichos solventes.

Cuando se repitieron las irradiaciones de las soluciones de **1** y de **2** en presencia de 1-dodecil mercaptano, también se observó que el porcentaje de formación de **3** aumenta notablemente a expensas de la disminución de los rendimientos químicos de los fotoproductos reordenados, indicándonos nuevamente esto que su formación requiere de la presencia de un buen donador de hidrógeno en el medio.

Al irradiarse soluciones de **1** y de **2** en presencia de ciclohexeno y paralelamente en presencia de carbazol, no se observó un cambio significativo en la conversión de la materia prima así como tampoco en el rendimiento químico de formación de los fotoproductos. De estos resultados se concluye que la migración del grupo acilo (CH_3CO y PhCO) sería de tipo intramolecular, la que ocurriría dentro de la caja del solvente, siendo además el escape de los radicales primarios formados (acilo y carbazolilo) desde la misma, poco probable. Otro resultado que avalaría esta propuesta se observó cuando se irradió una solución que contenía simultáneamente **1** y **2**, obteniéndose **3**, **4**, **5**, **8**, **9** y **11**, sin obtenerse fotoproductos que en su estructura hubieran incorporado simultáneamente un grupo acetilo y otro benzoílo.

Paralelamente, se estudió el efecto que ejercería un aumento de la concentración de los sustratos sobre la reacción de fotorreordenamiento de Fries. Al irradiar las soluciones de **1** y de **2** cuyas concentraciones variaron entre 10^{-4} y 10^{-2} mol. dm^{-3} se observó que al aumentar la concentración disminuía tanto la conversión de la materia prima como los porcentajes de formación de los fotoproductos. Este comportamiento se debería a que los N-acil carbazoles **1** y **2** forman CTC (y/o

agregados) en el estado electrónico fundamental, y/o excímeros, en el estado electrónico excitado, los que han sido caracterizados por espectroscopía de absorción y de emisión fluorescente, y que competirían eficientemente con la etapa de formación de los fotoproductos.

Finalmente, se estudiaron los aspectos cinéticos de la reacción de fotorreordenamiento de Fries en diferentes solventes y se determinaron los parámetros cinéticos (K_{obs} y ϕ). El análisis de los resultados cinéticos muestran que la fotorreacción seguiría una cinética de primer orden y que la formación de los fotoproductos **3**, **4**, **5**, **8** y **9**, ocurriría por vías paralelas, siendo dichos fotoproductos estables en las condiciones en que se efectuaron las irradiaciones. Además, a partir de los valores obtenidos de K_{obs} se concluye que **1** es notablemente más fotorreactivo que **2**, ya que los valores de dichas constantes difieren en un orden de magnitud.

En vista del conjunto de los resultados obtenidos al estudiarse la reacción de fotorreordenamiento de Fries de **1** y de **2** en solución se propone, un mecanismo general y simplificado para la reacción, el que se muestra en el Esquema VIII y en el Esquema IX, respectivamente.



BIBLIOGRAFIA



- (1) R. Erra-Balsells, A. R. Frasca, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 5363 (1984).
- (2) R. Erra-Balsells, A. R. Frasca, *An. Asoc. Quím. Argent.*, **73**, 207 (1985).
- (3) S. M. Bonesi, R. Erra-Balsells, *J. Photochem. Photodiol., Sec: A*, **51**, 55 (1991).
- (4) S. M. Bonesi, R. Erra-Balsells, *J. Heterocyclic. Chem.*, **28**, 1035 (1991).
- (5) S. M. Bonesi, R. Erra-Balsells, *Anal. Asoc. Quím. Arg.*, **79**, 113 (1991).
- (6) E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*, Academic Press, London, Springer-Verlag Ed., Berlin, 1964.
- (7) H. B. Clevens, J. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, **17**, 470 (1949).
- (8) D. Rao, *Espectroscopía Ultravioleta y Visible*, Editorial Alahambra S. A., Madrid, 1970.
- (9) B. Zelent, T. Gauguly, L. Farmer, D. Gravel, G. Durocher, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **56**, 165 (1991).
- (10) *HyperChem.*, Computational Chemistry, Autodesk, Inc., 1992.
- (11) *HyperChem Release 3 for Windows*, Autodesk, Inc., 1993.
- (12) L. S. Murov, *Handbook of Photochemistry*, M. Dekker Inc., New York, 1973.
- (13) A. Beer, *Ann. Physik.*, **86**, 78 (1952).
- (14) H. Shizuka, I. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 2343 (1968).
- (15) J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Willey Interscience, New York, 1970.
- (16) H. A. Benesi, J. M. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2703 (1949).
- (17) J. Lavorel, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1600 (1957).
- (18) K. H. Feller, *Laser Chem.*, **11**, 1 (1991).
- (19) T. Forster, *Fluoreszeng Organischen Verbindungen*, van der Weck and Rupretch, Gottingen, 1951.
- (20) J. Ferguson, *J. Chem. Phys.*, **43**, 306 (1965).
- (21) E. A. Chandross, *J. Chem. Phys.*, **45**, 3546 (1966).
- (22) R. Howell, A. G. Taylor, D. Philips., *Chem. Phys. Lett.*, **181** (1), 21 (1991).

- (23) A. G. Taylor, A. C. Jones, D. Phillips, *Chem. Phys.*, **138**, 413 (1989).
- (24) W. R. Dawson, M. W. Windsor, *J. Phys. Chem.*, **72**, 3251 (1968).
- (25) C. A. Parker, *Photoluminescence of Photochemistry*, M. Dekker, Inc., New York, 1973.
- (26) E. Lippert, *Z. Elektrochem.*, **61**, 962 (1957).
- (27) P. Suppan, *J. Photochem. Photobiol., Sec. A: Chem.*, **50**, 293 (1990).
- (28) N. Mataga, Y. Tonashi, K. Ezumi, *Theort. Chim. Acta (Berl)*, **2**, 158 (1964).
- (29) N. Mataga, Y. Toriashi, Y. Kaifu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 1184 (1960).
- (30) F. C. de Schryver, *J. Photochem. Photobiol. Sec. A: Chem.*, **45**, 295 (1988).
- (31) G. Durocher, *Chem. Phys. Lett.*, **195**, 574 (1992).
- (32) P. Wilairat, B. Selinger, *Aut. J. Chem.*, **21**, 733 (1968).
- (33) E. Chandross, J. Ferguson, *J. Chem. Phys.*, **45**, 3554 (1966).
- (34) N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, The Benjamin Cummings Publishing Co. Inc., California, 1978.
- (35) H. Masuhara, J. Vandendriessche, K. Demeyer, N. Boens, F. C. De Schryver, *Macromolecules*, **15**, 1471 (1982).
- (36) M. Yamamoto, *Macromolecules*, **26**, 1411 (1993).
- (37) H. Beens, A. Weller, *Chem. Phys. Lett.*, **2**, 140 (1968).
- (38) J. Ambrose, R. F. Nelson, *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 1159 (1968); J. Ambrose, L. L. Carpenter, R. F. Nelson, *ibid*, **122**, 876, (1975).
- (39) J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Academic Press, London, 1970.
- (40) R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 52nd Edition, Chemical Rubber Co., Cleveland (1971).
- (41) M. A. Fox, M. Chanon, *Photoinduced Electron Transfer*, Part A, página 1, Elsevier Science Publisher, B. V. (1988).

- (42) I. Kolthoff, J. Lingane, I, Chapter XXXVIII, página 647, Vol II, 2nd Edition, Interscience Publisher, New York, 1952.
- (43) H. Tikimura, Y. Kai, N. Yasuoda, N. Kasai, *Acta Crystallogr, Sec. A.*, **31**, 5125 (1975).
- (44) O. Saravari, N. Kitumura, S. Tazake, *Acta Cryst.*, **C40**, 1617 (1984).
- (45) R. E. Gerkin, W. J. Reppart, *Acta Cryst.*, **C42**, 480 (1986).
- (46) R. J. Baker, Z. Chem, R. B. Krafcik, J. Masnovi, *Acta Cryst.*, **C47**, 2167 (1991).
- (47) G. J. Kavarnos, N. J. Turro, *Chem. Rev.*, **86**, 401 (1988).
- (48) D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.*, **8**, 259 (1970).
- (49) K. Kikuchi, *J. Photochem. Photobiol. Sec. A: Chem.*, **65**, 149 (1992).
- (50) R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.*, **67**, 853 (1963).
- (51) R. A. Marcus, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **15**, 155 (1964).
- (52) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **24**, 4966 (1956).
- (53) N. S. Hush, *J. Chem Phys.*, **28**, 962 (1958).
- (54) H. Kojima, A. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 6317 (1975).
- (55) L. S. Fox, M. Kosik, J. R. Winkler, H. B. Gray, *Science*, **247**, 1069 (1990).
- (56) I. R. Gould, D. Ege, J. E. Moser, S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4290 (1990).
- (57) S. L. Mattes, S. Farid, *J. Am. chem. Soc.*, **108**, 7356 (1986).
- (58) J. M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6788 (1987).
- (59) J. M. Savéant, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **26**, 1 (1990).
- (60) A. Anne, Ph. Hapiot, J. Morieux, P. Neta, J. M. Savéant, *J. Phys. Chem.*, **95**, 2370 (1991).
- (61) C. P. Andrieux, A. Le Gorand, J. M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6892 (1992).
- (62) J. M. Savéant, *Acc. Chem. Res.*, **26**, 455 (1993).
- (63) J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4th Edition, Wiley, New York, 1992.
- (64) D. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7691 (1983).

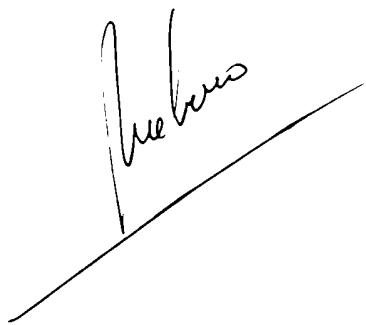
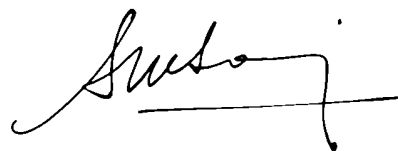
- (65) D. M. Stanburry, *Reduction Potentials involving Free Radicals*, página 125.
- (66) Y. Marcus, *Chem. Soc. Rev.*, 409 (1993).
- (67) A. Weller, *Z. Phys. Chem.*, **69**, 1245 (1970).
- (68) M. J. Kalmet, J. L. M. Abboud, M. Abraham, R. W. Taft, *J. Org. Chem.*, **48**, 2877 (1983).
- (69) I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, E. J. Muham, S. Bruckenstein, *Análisis Químico Cuantitativo*, 5^a Edición, Nijar, 1979.
- (70) G. Schilt, D. Schutte-Frohlind, *Photochem. Photobiol.*, **16**, 183 (1972).
- (71) T. Gannon, W. G. McGimpsey, *J. Org. Chem.*, **58**, 5639 (1993).
- (72) M. A. Fox, M. Chanon, *Photoinduced Electron Transfer*, Part B, Chapter 3, página 483, Elsevier Science Publisher B. V., 1988.
- (73) R. Solaro, E. Chiellini, A. Ledwith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 583 (1980).
- (74) H. Takanabe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 583 (1980).
- (75) K. Ironaka, S. Fukuzumi, T. Tanaka, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1705 (1984).
- (76) R. Maidan, Z. Goren, J.Y. Becker, I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6217 (1984).
- (77) D. Mandler, I. Willner, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 805 (1986).
- (78) O. Ishitani, M. Ihara, Y. Miyauchi, C. Pac, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1527 (1985).
- (79) L. Eberson, B. Heldée, K. Nyberg, *Tetrahedron*, **34**, 731 (1978).
- (80) P. Calvet, G. Pitts, *Photochemistry*, Wiley Editors, New York, página 824-827, 1966.
- (81) F. G. Bordwell, M. J. Bausch, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2473 (1986).
- (82) X. Zhang, F. G. Bordwell, *J. Org. Chem.*, **57**, 4163 (1992).
- (83) J. P. Cheng, A. V. Satish, G. Z. Ji, X. Zhang, F. G. Bordwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9790 (1991).

- (84) C. Cheviot, J. Péridon, *J. Electroanal. Chem., Interfacial Electrochemistry*, **32**, 69 (1971).
- (85) K. Itaya, M. Kawai, S. Toshima, *Chem. Phys. Lett.*, **42**, 179 (1976).
- (86) J. P. Cheng, F. G. Bordwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2473 (1986).
- (87) J. P. Cheng, M. J. Bausch, F. G. Bordwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2867 (1988).
- (88) J. P. Cheng, M. J. Bausch, F. G. Bordwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2872 (1988).
- (89) N. D'Alessandro, E. Fasani, A. Albin, P. Mariano, *J. Org. Chem.*, **59**, 829 (1994).
- (90) CH. V. Ristagno, H. J. Shine, *J. Org. Chem.*, **36**, 4050 (1971).
- (91) J. Hull, H. J. Shine, *J. Org. Chem.*, **39**, 2534 (1974).
- (92) L. J. Johnston, N. P. Schepp, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6564 (1993).
- (93) M. Yasuda, Y. Watanabe, K. Yanabe, K. Shima, *J. Photochem. Photobiol., Sec. A: Chem.*, **79**, 61 (1994).
- (94) V. D. Parker, H. Tilset, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2523 (1987).
- (95) S. S. Shaik, A. Pross, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4306 (1989).
- (96) F. Lopez Arbeola, M. van der Auweraer, F. C. de Schryver, *Photochem. Photobiol., Sec. A: Chem.*, **45**, 295 (1988).
- (97) D. Bellus, *Advances in Photochemistry*, J. N. Pitts, Jr. Editor, J. Wiley-Interscience, **Vol 8**, 109 (1971).
- (98) B. Zelent, G. Durocher, *J. Org. Chem.*, **46**, 1496 (1981).
- (99) B. Zelent, G. Durocher, *Can. J. Chem.*, **60**, 945 (1982).
- (100) B. Zelent, G. Durocher, *Can. J. Chem.*, **60**, 2442 (1982).
- (101) Y. Izawa, K. Ishiguro, H. Tomioka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **56**, 951 (1983).
- (102) Y. Izawa, K. Ishiguro, H. Tomioka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **56**, 1490 (1983).
- (103) A. Ahmad, G. Durocher, *Can. J. Spectrosc.*, **26**, 19 (1981).

- (104) J. Klein, V. P. Plazanet, G. Laustrait, *J. Chem. Phys.*, **67**, 302 (1970).
- (105) S. G. P. Plant, S. B. C. Williams, *J. Chem. Soc., Part I*, 1142 (1934).
- (106) N. G. Ph. Buu-Hoi, R. Royer, *Rec. Trav. Chem.*, **20**, 533 (1948).
- (107) V. P. Lapotinskii, E. E. Sirotkina, M. M. Anasova, *Politekhn. Inst., Tomsk.*, **111**, 36 (1961).
- (108) E. Meitzner, *J. Chem. Soc.*, 2327 (1935).
- (109) D. Elad, R. V. Rao, V. I. Stenberg, *J. Org. Chem.*, **30**, 3252 (1965).
- (110) D. J. Tecker, C. S. Foote, C. L. Osborn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1034 (1968).
- (111) D. Bellus, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta*, **51**, 221 (1968).
- (112) R. O. Kan, R. L. Furey, *Tetrahedron Lett.*, 2573 (1966).
- (113) M. Fischer, *Tetrahedron Lett.*, 4295 (1968).
- (114) M. Fischer, A. Mathes, *Chem. Ber.*, **102**, 342 (1969).
- (115) D. V. Rao, V. Lamberti, *J. Org. Chem.*, **32**, 2896 (1967).
- (116) D. Elad, *Tetrahedron Lett.*, 873 (1963).
- (117) M. R. Sander, E. Hedaya, D. J. Tecker, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 7249 (1968).
- (118) H. Kobsa, *J. Org. Chem.*, **27**, 2293 (1963).
- (119) R. A. Finnegan, J. J. Matice, *Tetrahedron*, **21**, 1015 (1965).
- (120) H. Shizuka, I. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **41**, 2353 (1968).
- (121) M. S. Churio, E. Ghibaudi, A. J. Colussi, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **44**, 133 (1988).
- (122) D. Oldroyd, A. C. Weedon, *J. Photochem. Photobiol.*, **57**, 207 (1991).
- (123) D. A. Plant, *Tetrahedron Lett.*, 5423 (1968).
- (124) T. J. Stone, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, 213 (1964).
- (125) N. M. Athethon, E. J. Land, G. Porter, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 818 (1963).
- (126) M. R. Sander, D. J. Trecker, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5725 (1967).
- (127) G. Coppinger, E. R. Bell, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3479 (1966).

- (128) H. Shizuka, T. Morita, Y. Mori, I. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 1831 (1969).
- (129) H. Shizuka, T. Morita, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 67 (1970).
- (130) M. Zander, *Chem. Ber.*, 114 (1981).
- (131) S. Ghosh, T. K. Das, D. B. Datta, S. Metta, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 4611 (1987).
- (132) S. Ghosh, D. B. Datta, I. Datta, T. P. Das, *Tetrahedron*, **45**, 3775 (1989).
- (133) A. Chakrabarty, G. K. Biswas, D. P. Chakrabarty, *Tetrahedron*, **45** (1989).
- (134) J. M. Lally, W. J. Spillane, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 8 (1987).
- (135) J. M. Lally, W. J. Spillane, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. II*, 803 (1991).
- (136) N. P. Cristan, M. V. Vostokov, A. V. Yurkovskaya, Y. P. Tsentalovich, XV Congreso de la IUPAC, Agosto de 1994, Praga, Checoslovaquia.
- (137) T. Arai, S. Tobita, H. Shizuka, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 3968 (1995).
- (138) G. Porter, P. Suppan, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 1664 (1965).
- (139) J. N. Pitts Jr., H. W. Johnson, T. Kuwana, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2456 (1962).
- (140) E. J. O'Connell Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6570 (1968).
- (141) E. J. Baum, J. K. S. Wn, J. N. Pitts Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2652 (1966).
- (142) J. A. Barltop, J. D. Coyle, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6584 (1968).
- (143) S. M. Bonesi, R. Erra Balsells, *J. Heterocycl. Chem.*, **28**, 1035 (1991).
- (144) D. D. Perrin, W. L. F. Amarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd Edition, Pergamon Press, 1988.
- (145) M. J. Boeseken, *Rec. Trav. Chim.*, **31**, 350 (1912).
- (146) T. S. Stevens, S. H. Tucker, *J. Chem. Soc.*, **123**, 2140 (1923).
- (147) S. G. P. Plant, S. B. C. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1142 (1934).
- (148) P. B. D. de la Mare, O. el Dusouqui, E. Johnson, *J. Chem. Soc. B*, 521 (1966).
- (149) M. de Rosa, A. Quesada, D. J. Dodsworth, *J. Org. Chem.*, **52**, 173 (1987).
- (150) P. M. Bowyer, D. H. Illes, A. Ledwith, *J. Chem. Soc. C*, 2775 (1971).

- (151) K. Smith, D. Martin James, A. Misty, M. Bye, D. J. Faulkner, *Tetrahedron*, **48**, 7479 (1992).
- (152) C. G. Hatchard, C. A. Parker, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **235**, 518 (1956).
- (153) A. I. Vogel, *Practical organic Chemistry*, 3rd Edition, Longman Greens Co., 1964.
- (154) I. B. Berlman, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, Academic Press, London, 1965.
- (155) Z. Dega-Szafran, A. Kamira, B. Nowak-wydia, M. Szafran, *J. Chem. Res. (S)*, 460 (1994).
- (156) I. Islam, D. D. Misra, R. N. P. Singh, J. P. Sharma, *Talanta*, **31**, 642 (1984).
- (157) S. Fukuzumi, M. Fujita, J. Otera, Y. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10271 (1993).
- (158) T. M. Doddrell, D. T. Pegg, M. R. B. Endall, *J. Magn. Res.*, **48**, 323 (1982); *J. Chem. Soc.*, **77**, 2745 (1982).

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. K. S.', written above a long, sweeping horizontal line.A handwritten signature in black ink, appearing to read 'S. K. S.', written above a horizontal line.